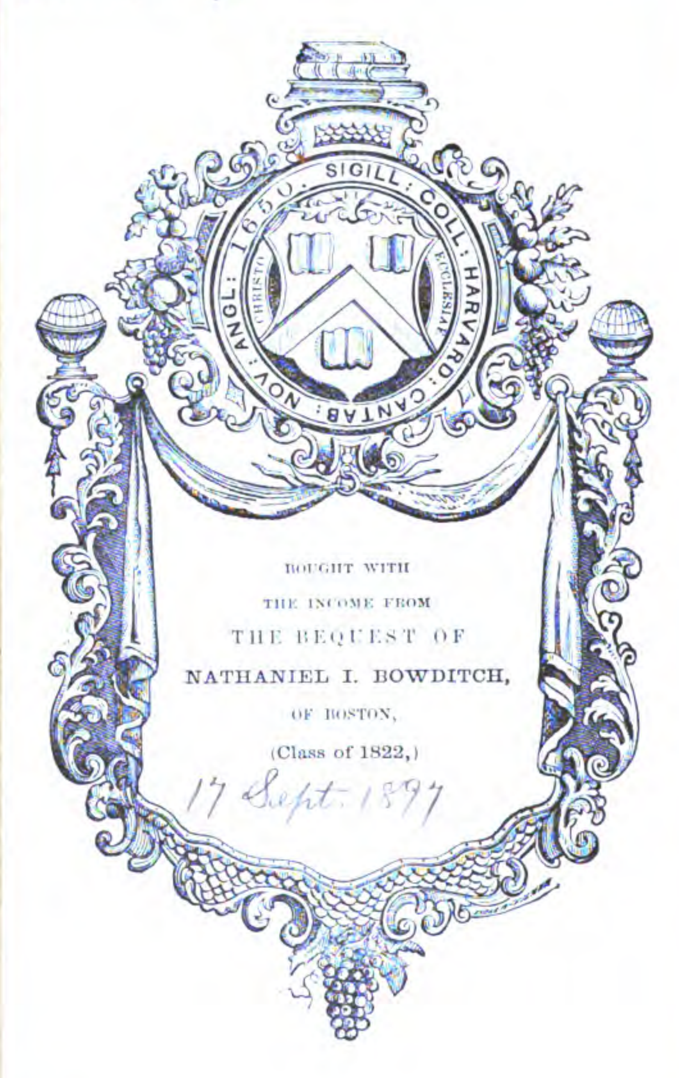
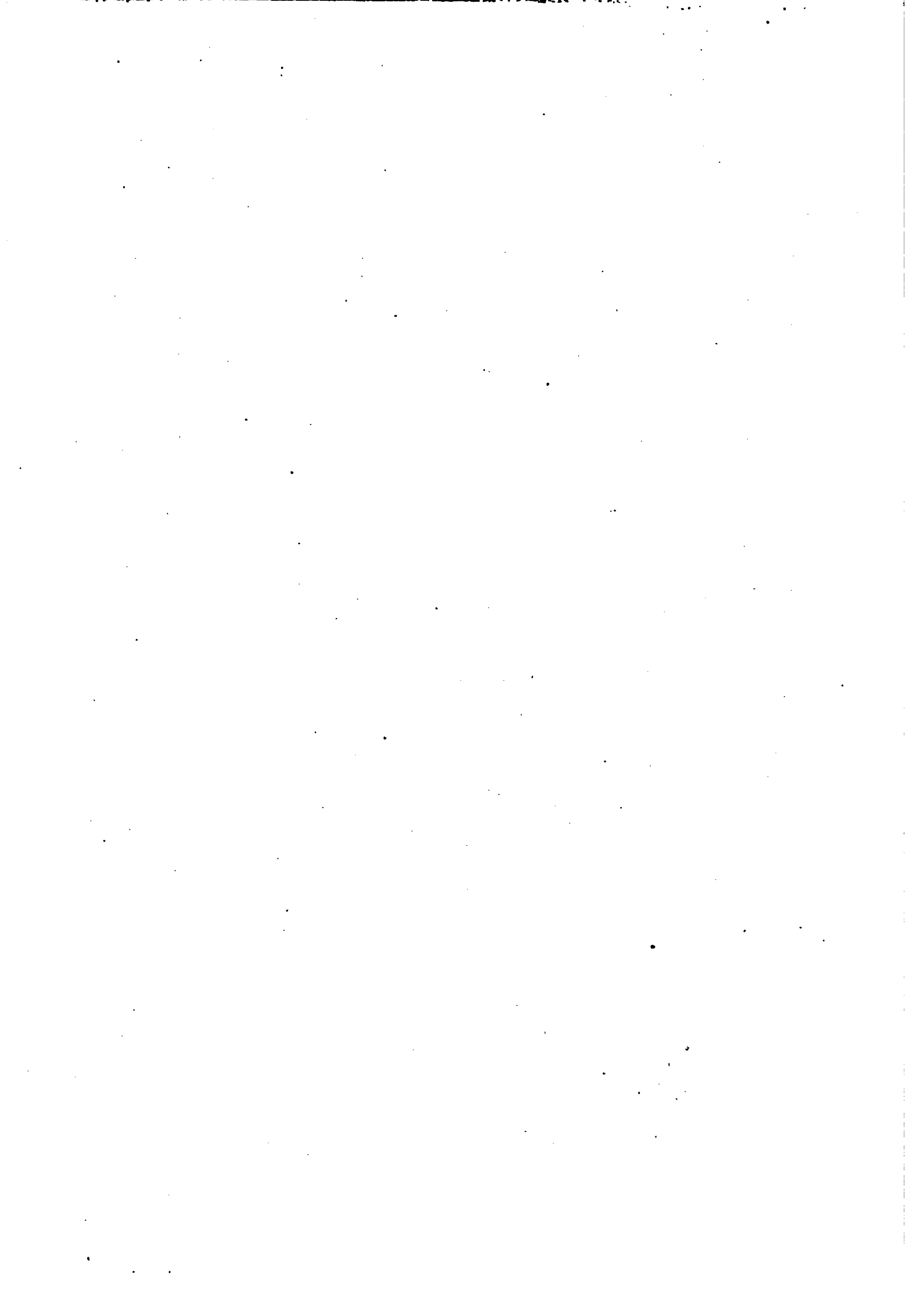
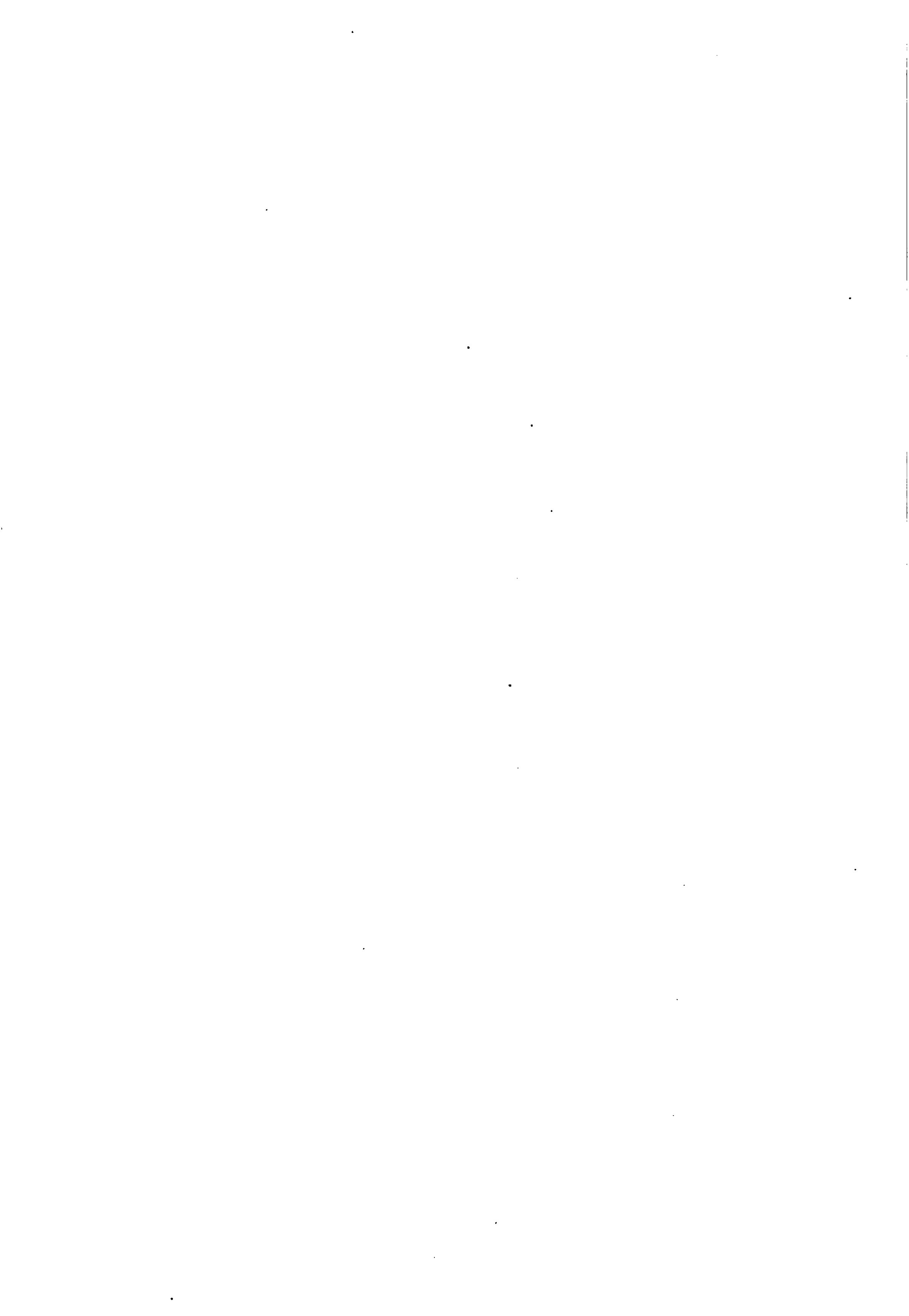
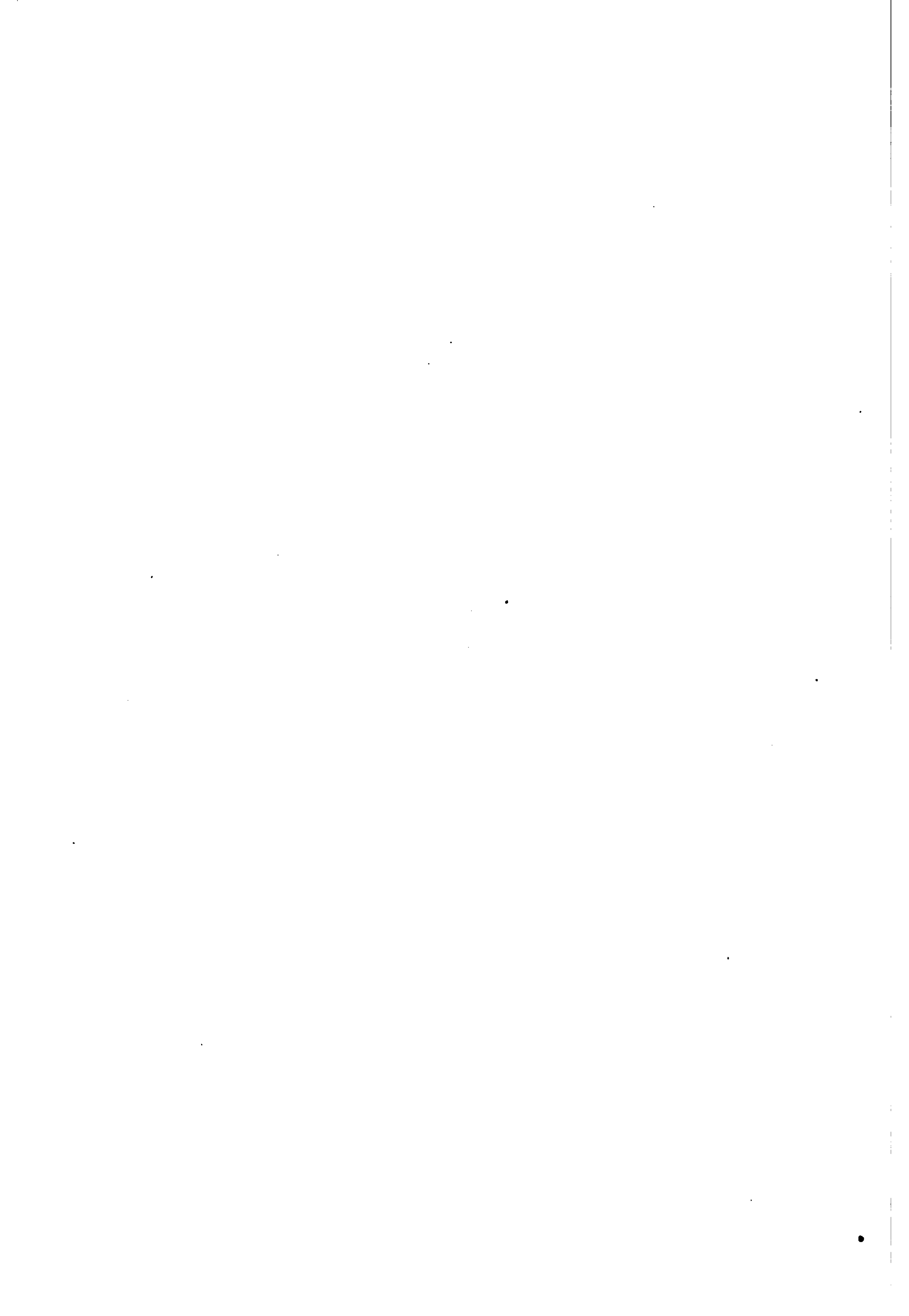

WIDENER LIBRARY
HX GFME V


SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
NATHANIEL I. BOWDITCH,
OF BOSTON,
(Class of 1822,)
17 Sept. 1897







Jahrbuch der Elektrochemie.

Berichte

über die

Fortschritte des Jahres 1896.

Unter Mitwirkung der Herren Prof. Dr. K. Elbs-Giessen,
Prof. Dr. F. W. Küster-Göttingen.

Im wissenschaftlichen Theile

bearbeitet von

Dr. W. Nernst,
o. Professor an der Universität Göttingen,
Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Im technischen Theile

bearbeitet von

Dr. W. Borchers,
Lehrer an der kgl. Maschinenbau- und Hüttenschule zu Duisburg.

III. Jahrgang.

Halle a. S.,
Verlag von Wilhelm Knapp.
1897.

Vorwort.

Die wohlwollende Aufnahme, welche die ersten beiden Bände dieses Jahrbuches gefunden haben, erleichterte uns die Bearbeitung des dritten Bandes in hohem Grade. Wir haben uns bemüht, den Bericht in der angefangenen und von unseren Fachgenossen mehrfach gebilligten Weise fortzusetzen. Nur einem der öffentlich und privatim geäusserten Wünsche konnten wir nicht wesentlich anders nachkommen, als dies in den ersten Bänden unseres Jahrbuches schon geschehen war; dieser Wunsch ging dahin, es möge mehr Kritik geübt werden. Gewiss erkennen wir an, dass neben der Hauptaufgabe unseres Berichtes, das in vielen Zeitschriften zerstreut veröffentlichte Material in möglichst kurzer Zeit zu sammeln und zu ordnen, auch nicht ausser Acht gelassen werden darf, beim Sammeln und Ordnen nach Möglichkeit Unbrauchbares auszuscheiden oder zu kennzeichnen. Es ist dies auch in den ersten beiden sowohl wie in diesem Bande möglichst versucht worden, aber aus allen Veröffentlichungen kann man doch nicht sofort den thatsächlichen Werth eines Verfahrens oder Apparates erkennen. Besonders die für die Technik bestimmten Vorschläge bedürfen oft einer langen Prüfung und unermüdlicher Geduld, um aus verheissungsvollen Laboratoriumsversuchen erfolgreich in den Grossbetrieb übertragen zu werden. Wir halten uns daher für verpflichtet, da, wo auch nur die schwächste Hoffnung für einen Erfolg vorhanden ist, mit unsrer Kritik möglichst zurückzustehen. Denn ein erspriessliches Zusammenarbeiten von Theorie und Praxis zu begünstigen, gehört nicht minder zu den Aufgaben unsres Jahresberichtes, und da müssen wir auch dem Unscheinbaren Zeit zur Entwicklung gestatten, wenn es nicht den Stempel des Unwahren oder Unechten direct auf der Stirn trägt.

Zu unsrer Freude ist es uns gelungen, für einige Abtheilungen des diesjährigen Berichtes zwei Mitarbeiter zu gewinnen, deren Namen in Elektrochemikerkreisen wohl bekannt sind; Herr Prof. Dr. K. Elbs-Giessen hat den Bericht über Stromerzeugung, Akkumulatoren und Organische Verbindungen, Herr Prof. Dr. F. W. Küster-Göttingen hat den Bericht über die Fortschritte in der Elektroanalyse übernommen. Durch diese Arbeitstheilung konnto den Sondergebieten eine erhöhte Aufmerksamkeit und vermehrte Sorgfalt gewidmet werden, was hoffentlich für das Ganze von Nutzen gewesen sein wird.

Wir übergeben nun auch diesen Band der Oeffentlichkeit unter Wiederholung der dringenden Bitte an alle unsere Fachgenossen, uns in der erfolgreichen Weiterführung dieser Berichte wie bisher, so auch in Zukunft durch Rathschläge und Mittheilungen, sowie durch Zusendung von Abdrücken oder Quellenangaben ihrer Veröffentlichungen freundlichst zu unterstützen.

Die Herausgeber

Borchers. Nernst.

Inhaltsverzeichniss.

I.
Wissenschaftliche Elektrochemie.

II.
Angewandte Elektrochemie.



I.

Wissenschaftlicher Theil.

Allgemeines.

Das zunehmende Interesse, das neuerdings Wissenschaft und Industrie der Elektrochemie zuwenden, beginnt sich auch darin zu zeigen, dass der Unterricht dieser Disciplin systematische Ausgestaltung erfährt, wie eine Reihe von Veröffentlichungen über diesen Gegenstand beweist. So giebt F. Oettel[1] in einer Arbeit, Aufgabe des elektrochemischen Unterrichts an technischen Hochschulen, werthvolle Anweisungen, die Schüler „im elektrochemischen Denken“ auszubilden; v. Knorre[2] behandelte das gleiche Thema in einem auf der letzten elektrochemischen Jahresversammlung zu Stuttgart gehaltenen Vortrage; auch über die Einrichtung elektrochemischer Laboratorien giebt der letzterwähnte Vortrag nähere Einzelheiten. Ueber den gleichen Gegenstand vergleiche auch die Beschreibung der Neubauten der Grossherzoglich technischen Hochschule zu Darmstadt[3] von Lepsius, und ferner die zur Einweihungsfeier des Instituts für physikalische Chemie und besonders Elektrochemie an der Universität Göttingen vom Referenten verfasste Festschrift;[4] eine Reihe grossentheils wohl mehr für Anfänger berechneter Winke giebt K. Krüger in einer Anzahl Mittheilungen über die Einrichtung elektrochemischer Laboratorien.[5] Auch auf die eingehende Beschreibung des neuen physikalischen Instituts der Universität Erlangen von E. Wiedemann (Leipzig bei Joh. Ambr. Barth 1896, 56 S.) sei hingewiesen, worin besonders die elektrische Anlage die Leser dieses Jahrbuchs interessiren wird.

Dem Bestreben, den elektrochemischen Unterricht auszugestalten, trägt ferner die Beschreibung einer Zahl elektrochemischer Vorlesungs-

1) Zeitschr. f. Elektrochem. II. 657—663 (1896).

2) ib. III, 61—67 (1896).

3) Festschrift ib. II. 437—449 (1896).

4) Erschienen in Halle a. S. bei W. Knapp, 1896; vgl. auch Zeitschr. f. Elektrochem. II. 629—636 (1896).

5) Zeitschr. f. Elektrochem. II. 13. 104. 129. 174. 207. 251; III. 7. 42. 76. 103. 129.

versuche Rechnung. So giebt C. Häussermann[1] eine einfache Anordnung an, die aus einer Reihe hinter einander geschalteter mit Chlornatriumlösung beschickter Bäder besteht, und die Bildung verschiedenartiger Endprodukte aus einem und demselben Elektrolyten demonstriren soll. Die elektrolytische Darstellung des Chlorstickstoffs als Vorlesungsversuch hat Hofer[2] weiter ausgearbeitet. Einen Vorlesungsapparat zu der Elektrolyse der Salzsäure, der mit Sicherheit gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff liefern soll, beschreiben Higley und Howard.[3]

Von litterarischen Erscheinungen ist das Handbuch der Elektrochemie von Dr. F. A. Ahrens zu erwähnen (Stuttgart bei Enke, 1896, 540 S.), ein Buch, das viel zerstreut veröffentlichtes Material zusammengetragen enthält, und demgemäss als Nachschlagebuch häufig gute Dienste wird leisten können. — Grundzüge einer thermodynamischen Theorie elektrochemischer Kräfte hat A. H. Bucherer (bei Craz & Gerlach, Freiburg i. S., 1897, 144 S.) veröffentlicht; der Inhalt dieser Theorie soll im Kap. „Galvanische Stromerzeugung" beleuchtet werden.

Ferner sei noch das Lehrbuch der Chemie von G. Bodländer (Stuttgart bei F. Enke, 1896, 660 S.) erwähnt, das besonders als Vorarbeit für elektrochemische Studien warm empfohlen werden kann, und worin der Verfasser sich bemüht hat, die neueren Fortschritte der physikalischen Chemie auch dem chemischen Unterrichte nutzbar zu machen. — Zu einem zusammenhängenden Studium der Physik sei auf das Lehrbuch der Experimentalphysik von E. Riecke (Leipzig bei Veit & Co., 1896, erster Band 418 S., zweiter Band 492 S.) hingewiesen, das erheblich mehr bringt als die zahlreichen kleinen Compendien der Physik und mit Hülfe graphischer Methoden selbst schwierigere Gebiete der theoretischen Physik klar zu machen sucht. — Dr. J. Müllers Grundriss der Physik von O. Lehmann (Braunschweig bei F. Vieweg, 1896, 820 S.) mag besonders dem angehenden Techniker empfohlen werden, weil das Buch zahlreiche praktische Anwendungen enthält und überall das Thatsächliche in den Vordergrund stellt. — Das klassische Werk von F. Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik, ist in neuer Auflage erschienen (bei B. G. Teubner, Leipzig, 1896, 492 S.), in der die magnetischen und elektrischen Messungen eine ganz besonders grosse Bereicherung erfahren haben.

---

1) Zeitschr. f. Elektrochem. II. 517—518 (1896).

2) Chem. Zeitung **20.** 478 (1896).

3) Am. chem. Journ. **18.** 784 (1896). Zeitschr. f. Elektrochem. III. 134 (1896).

Elektrolytische Leitfähigkeit und Dissociation.

Für das specifische Gewicht und Leitfähigkeit einiger Normallösungen giebt E. H. Loomis[1] für 18° folgende Werthe:

Substanz	spec. Gew.	Leitfähigkeit	Substanz	spec. Gew.	Leitfähigkeit
$NaOH$	1,0418	145×10^{-7}	HNO_3	1,0324	278×10^{-7}
KOH	1,0481	170×10^{-7}	H_2SO_4	1,0306	183×10^{-7}
HCl	1,0165	279×10^{-7}	$(COOH)_2$	1,0199	55×10^{-7}

Ueber die Leitfähigkeit von Yttriumsulfat handelt eine Untersuchung von H. C. Jones und C. R. Allen.[2] Die Verfasser bestimmten nach der Kohlrausch'schen Methode die Leitfähigkeit von sorgfältig gereinigtem $Y_2(SO_4)_3$ durch Vergleich mit einer $^1/_{50}$ Normal-KCl-Lösung. In folgender Tabelle ist v das Volum der Lösung in Litern, in welchem $^1/_6$ mol. Salz gelöst waren (das Molekulargewicht des $Y_2(SO_4)_3$ zu 466,08 angenommen), λ die äquivalente Leitfähigkeit für 25°.

v	λ	v	λ
6,49	23,2	1 661,44	102,6
12,98	27,8	3 322,88	123,8
25,96	32,5	6 645,76	152,6
51,92	38,5	13 291,52	192,9
103,84	36,9 (?)	26 583,00	240,7
207,68	54,0	53 166,00	333,3
415,36	66,6	106 332,00	601,1
830,72	78,8		

Die gleichen Autoren haben die Leitfähigkeit einer Acetylenlösung in Wasser untersucht, und fanden in einer ersten Arbeit[3] eine relativ grosse Leitfähigkeit (etwa so gross wie die einer äquivalenten Essigsäurelösung). G. Bredig und A. Usoff[4] konstatirten dagegen, dass die Leitfähigkeit einer wässerigen Acetylenlösung äusserst klein und wegen der Verunreinigungen daher kaum zu bestimmen ist (was H. C. Jones[5] bald darauf bestätigte, indem er die Irrthümlichkeit seiner Messungen zugab). Bredig und Usoff weisen darauf hin, dass die Salze des Acetylens in wässeriger Lösung demgemäss nahezu vollständig hydrolytisch gespalten sein müssten, was sich auch thatsächlich bei der bekannten Reaktion des Calciumcarbids mit Wasser zeigt. Auch Acetylenoxyd leitet in wässeriger Lösung nicht merklich, ist also als eine sehr schwache Base zu bezeichnen, im

1) Phys. Review **4**. 21. 252—255 (1896).
2) Am. chem. Journ. **18**. 321—323 (1896).
3) Chem. News **74**. 18—19 (1896).
4) Zeitschr. f. Elektrochem. **3**. 116—117.
5) Am. chem. Journ. **18**. 623—624 (1896).

Gegensatz zu der weit verbreiteten Auffassung, wonach es als starkbasisch betrachtet wird. Die Leitfähigkeit von Formanilid hat Evan[1] gemessen; dieser Körper besitzt darnach schwach saure Eigenschaften, sein Na-Salz ist in Wasser völlig zersetzt, während dasjenige des Thioformanilids in wässeriger Lösung zu existiren scheint. Die meisten Amide sind in Wasser zu wenig löslich und zu zersetzlich, um eine Leitfähigkeitsbestimmung zu gestatten.

Die Molekularleitfähigkeit von Amidosulphosäure bestimmte J. Sakurai[2] nach der Kohlrausch'schen Methode; es zeigte sich, dass sie eine starke einbasische Säure ist. Der Vergleich dieser Säure mit schwefliger Säure lehrt, dass erstere die stärkere Säure ist, entgegen der sonst beobachteten Thatsache, dass Amidosäuren schwächer zu sein pflegen, als die dazugehörigen nicht amidierten Säuren. Verfasser nimmt für die Säuren folgende Konstitutionsformeln an

Amidosulphosäure $O_2S<^{NH_2}_{OH}$ schweflige Säure $O_2S<^{H}_{OH}$

und stellt zur Erklärung seiner Beobachtung eine etwas gewagte Hypothese auf. Ref. wurde von Prof. Küster darauf aufmerksam gemacht, dass die einfachste Erklärung wohl folgende ist. Die Konstitution der schwefligen Säure ist überhaupt noch nicht sicher. Vermuthlich ist sie in Lösung ein Gemisch der beiden tautomeren Säuren

$$O_2S<^{H}_{HO} \quad \text{und} \quad OS<^{OH}_{OH}.$$

Dann aber ist sie mit der amidirten Säure nicht ohne weiteres zu vergleichen, und es ist von vornherein wahrscheinlich, dass die Amidosäure wegen der in ihr vorhandenen Atomgruppe SO_2 stärker ist, als die schweflige Säure.

Ueber die Leitfähigkeit der Mischungen von Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion arbeitete D. Mac Intosh.[3] Nach Arrhenius berechnet sich die Leitfähigkeit eines solchen Gemisches zu

$$l = \frac{1}{2p}(\alpha_1 n_1 \lambda_{\infty 1} + \alpha_2 n_2 \lambda_{\infty}),$$

wo p das Verhältniss des Volums der Mischung zu der Summe der Volumina der ungemischten Lösungen, n_1 und n_2 die in der Volum-

1) Chem. News **73.** 81 (1896).
2) Chem. News **74.** 277 (1896).
3) Chem. News **74.** 21—23. 35. 44—45.

einheit gelösten Grammäquivalente, α_1 und α_2 die Dissociationskoeffizienten und $\lambda_{\infty 1}$ und $\lambda_{\infty 2}$ die molekularen Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung sind. Verfasser bestimmte die Leitfähigkeiten nach der Kohlrausch'schen Methode. Es zeigte sich, dass der Faktor $1/p$ obiger Formel hinreichend genau gleich eins zu setzen war. Seine Ergebnisse sind:

Grammmoleküle pro Liter		Leitfähigkeit $\times 10^8$		Prozentuale Differenz
KCl	NaCl	ber.	beob.	
3,75	5,12	2312	2469	—6,4
3,50	"	2276	2420	—6
3,00	"	2202	2313	—4,8
2,50	"	2109	2190	—3,7
2,00	"	2013	2049	—1,7
3,88	5,00	2323	2481	—6,4
"	4,50	2295	2429	—5,5
"	4,00	2292	2377	—3,6
"	3,50	2261	2324	—2,7
"	3,00	2227	2260	—1,4
"	2,50	2174	2189	—0,7
"	2,00	2096	2116	—1,0
3,46	3,12	2130,5	2160	—1.3
2,23	3,80	1875,5	1877	—0,08
2,87	4,69	2177	2222	—2

Noch besser stimmten die Versuche bei Gemischen von HCl und NaCl.

Die Leitfähigkeit einiger β-Ketonester hat J. T. Guinchant[1] untersucht. Von Substanzen, in denen der Ionenwasserstoff von der Gruppe $=\overset{|}{C}-OH$ abgespalten wird, besitzt nur Acetylaceton eine merkliche Leitfähigkeit; seine Dissociationkonstante beträgt $K=0,00015$. Die Ester der Cyanacetessigsäure sind relativ starke Säuren ($K=0,065$ für den Aethylester, 0,085 für den Methylester). Die Natriumsalze dieser Ester zeigen normales Verhalten. Der Aethylester der Cyanmalonsäure ist eine noch stärkere Säure ($K=3,5-3,7$).

Ueber den Einfluss des Druckes auf die Leitfähigkeit einiger verdünnter Salzlösungen handelt eine vorläufige Mittheilung von S. Lussana.[2] Er findet die relative Widerstandsabnahme pro Atmosphärendruck für NaCl $11-9\times 10^{-5}$ bei 5°, $10-7\times 10^{-5}$ bei 18°, die Werthe nehmen mit zunehmendem Druck ab. Aehnlich verhielt sich eine verdünnte Lösung von KNO_3.

1) Compt. rend. 120. 1220—1223 (1895).
2) Nuov. Cim. IV. II. 263—273 (1895).

Im letztjährigen Berichte findet man Seite 10—13 die Zusammenstellung einiger Arbeiten, welche die Anwendung der Gleichung

(1) $$\frac{c^2}{C} = \text{const.}$$

auf die elektrolytische Dissociation betreffen; darin ist c die Konzentration der Ionen eines binären Elektrolyten und C diejenige der nicht gespaltenen Salzmoleküle. Van t'Hoff hatte darauf hingewiesen, dass die Gleichung

(2) $$\frac{c^3}{C^2} \text{ oder auch } \frac{c^{1,5}}{C} = \text{const.}$$

für stark dissociirte Salze besser stimmt als die theoretische Gleichung (1). L. Storch[1] hat unabhängig sich die Frage gestellt, welchen Werth in der Gleichung

(3) $$\frac{c^x}{C} = \text{const.}$$

der Exponent x besitzt. Da nun aber der genaue Werth der molekularen Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung λ_∞ schwer zugängist, so suchte er in der Gleichung

(4) $$\left(\frac{\lambda}{v}\right)^x = \left(\frac{\lambda - \lambda_\infty}{v}\right)\varkappa,$$

die unmittelbar aus (3) folgt, wenn man die Ionenkonzentrationen aus den Leitfähigkeiten λ und λ_∞ und dem Verdünnungsgrade v berechnet, die wahrscheinlichsten Werthe von x, λ_∞ und der Konstanten $\varkappa$. Er findet so folgende Zahlen:

	x	λ	$\log \varkappa$	Gültigkeitsgebiet nach dem Volumen in Litern
KCl	1,423	122,4	1,20369	10—16667
KI	1,522	122,14	1,35468	10—16667
KOH	1,500	220	1,61888	10—500
KNO_3	1,400	123	1,15058	10—10000
HCl	1,577	349	2,01115	10—1000
HNO_3	1,500	349	1,83149	10—500
$MgSO_4$	1,520	222	0,18634	20—33333
$CaSO_4$	1,500	230	0,08790	20—33333
H_2SO_4	1,483	740	0,75223	20—3333
K_2SO_4	1,450	256	0,79482	20—20000
$BaCl_2$	1,426	230	0,85215	20—20000
$ZnCl_2$	1,453	209	0,83703	20—20000

Als Beispiel, eine wie grosse Annäherung zu erzielen ist, wenn die obigen durch Probiren gefundenen Werthe nach der Methode

1) Zeitschr. physik. Chem. **19.** 13—19 (1896).

der kleinsten Quadrate ausgeglichen werden, möge folgende Tabelle dienen, die sich auf KCl von 18° bezieht. Die beobachteten Werthe rühren von Kohlrausch her.

$$x = 1{,}4354,\ \lambda_\infty = 122{,}16,\ \log \varkappa = 1{,}21706$$

$v =$	10	20	100	500	1000	5000	10000	16667
beob. $\lambda =$	104,7	108,3	114,7	118,5	119,3	120,9	120,9	121,2
ber. $\lambda =$	104,54	108,43	114,77	118,33	119,30	120,81	121,09	121,30

In der That ist, in Uebereinstimmung mit dem Rudolphi-van t'Hoff'schen Ansatz, x von 1,5 nicht sehr verschieden. Es wird, wie der Autor betont, die Prüfung der Frage von höchstem Interesse sein, ob der aus der Leitfähigkeit gefundene Werth des Exponenten x in der chemischen Massenwirkung der Ionen sich wiederfindet.

Bekanntlich kann man aus dem Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit die Aenderung des Dissociationsgrades mit der Temperatur, und hieraus die Dissociationswärme berechnen. Hierüber handeln zwei eingehende Untersuchungen von F. L. Kortright[1] und H. von Euler.[2] Der erstere Autor findet in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Arrhenius und Jahn, dass die einbasischen Säuren eine negative Dissociationswärme haben (d. h. bei der elektrolytischen Dissociation Wärme abgeben), dass die Wärmeabgabe steigt bei der Substitution eines Wasserstoffatoms durch Halogen und zwar mehr noch durch ein zweites Halogen als durch das erste. Die Einführung von Carboxylgruppen macht die Dissociationswärme positiv, und je weiter die Carboxylgruppen im Molekül von einander getrennt stehen, desto grösser ist dieselbe. — Aus den Messungen des zweiten Autors geht ebenfalls hervor, dass für die untersuchten Säuren der Dissociationsgrad mit der Temperatur veränderlich ist; für Salicylsäure und Meta-Nitrobenzoësäure steigt die Konstante zwischen 0° und 50° langsam, erreicht für Benzoësäure bei 35°, für Oxybenzoësäure bei 25—30° ein Maximum und sinkt für Toluylsäure von 0° an.

Ueber die elektrolytische Dissociation in Bezug zu den Aenderungen der Temperatur handelt eine Untersuchung von Salvadori.[3] Die Lösungen mancher Chloride erleiden ähnliche Farbenveränderungen beim Erhitzen wie bei Konzentrationszunahme, z. B. $CuCl_2$ und $CoCl_2$. Verfasser bestätigt die daraus gezogene Vermuthung, dass diese Chloride beim Gefrierpunkt ihrer wässerigen

1) Am. chem. Journ. **18.** 365—371 (1896), vgl. auch Zeitschr. f. Elektrochem **3.** 197 (Rdf.).

2) Zeitschr. physik. Chem. **21.** 257—271 (1896).

3) Gaz. Chim. **26.** 1—237.

Lösung stärker dissociirt sind, als beim Siedepunkt. Beim Gefrierpunkt für verschiedenste Konzentrationen erwies sich der Dissociationsgrad nahezu konstant, beim Siedepunkt stieg er scheinbar mit der Konzentration, besonders für $NiCl_2$ und $MnCl_2$. Die methylalkoholischen Lösungen haben, mit einziger Ausnahme des $NiCl_2$, auch beim Siedepunkte nur geringfügige elektrolytische Dissociation. $HgCl_2$ ist in siedender methylalkoholischer Lösung stärker dissociirt als in siedender wässeriger und siedender äthylalkoholischer Lösung.

Ueber die Dissociation polyhalogener Metallverbindungen in wässeriger Lösung handelt eine Arbeit von A. A. Jakowkin.[1] Verfasser suchte die Dissociation von KJ_3 in H_2O aus der Vertheilung des J zwischen H_2O und CS_2 zu bestimmen (ähnlich wie es bereits früher durch Roloff geschehen war). Er fand dabei, dass der Vertheilungskoeffizient nicht konstant bleibt, sondern dass derselbe mit zunehmender Konzentration des Jods von 585 auf 680 steigt, weil sich das Jod in CS_2-Lösung polymerisirt (neben J_2 bilden sich Moleküle J_4). Wenn dies berücksichtigt wird, so findet man für die Dissociation von KJ_3 in KJ und J_2 in H_2O, dass die Dissociationskonstante bei wechselnden Konzentrationen nahezu gleich bleibt, wie die Dissociationsgesetze es fordern. Dieselbe ist gleich gross für KJ_3, NaJ_3, LiJ_3, BaJ_6, etwas kleiner für HJ_3. — Ebenso wurden die Dissociationsverhältnisse von $NaClJ_2$, $KClBr_2$, $KBrJ_2$ in H_2O untersucht. Alle Beobachtungen bestätigten die Folgerungen, welche die Theorie aus den Vertheilungs- und Dissociationsgesetzen zieht. — Neben den Trijodiden bilden sich vermuthlich auch Polyjodide, z. B. bindet KJ auch Jod höchstwahrscheinlich zu KJ_5.

In einer Arbeit Phenolphthaleïn als Indikator für die dissociirende Wirkung des Wassers geben H. C. Jones und C. R. Allen[2] als Grund für die von Menschutkin gefundene Thatsache, dass eine alkoholische Phenolphthaleïnlösung durch Ammoniak und Triäthylamin nicht gefärbt wird, wohl aber durch Barium-, Kalium- und Natriumhydroxyd, dass eine Färbung jedoch eintritt, wenn Wasser dazu gethan wird, die Erscheinung an, dass das gefärbte Anion des Phenolphthaleïns nur dann frei existiren kann, wenn sein Kation H ein OH-Ion zur Bildung von Wasser vorfindet, d. h. wenn das Alkali ebenfalls dissociirt ist. Daraus folgt, dass Natrium-, Kalium- und Bariumhydroxyd etc. in alkoholischer Lösung dissociirt sein müssen, Ammoniumhydroxyd und Triäthylamin aber nicht merklich, dass

---

1) Zeitschr. phys. Chem. **20.** 19—39 (1896).

2) Zeitschr. chem. Journ. **18.** 377—381 (1896).

letztere beiden jedoch durch Zusatz von H_2O dissociirt werden. Um dies zu beweisen, bestimmten Verfasser die Leitfähigkeiten von Alkohollösungen der Basen bei verschiedenen Verdünnungen mit H_2O. Die Leitfähigkeit einer Ammoniak-Wasserlösung wurde gemessen, dieselbe mit gleichem Volumen Alkohol verdünnt, gemessen u. s. w. In folgender Tabelle ist v das Volumen der Flüssigkeit, λ die molekulare Leitfähigkeit bei dem Volumen v und 25°.

Ammoniumhydroxyd.

v	λ	% H_2O	Farbe
11	4,8	100	tiefroth
22	2,2	50	hellroth
44	1,0	25	Spur Färbung
88	1,1	12,5	farblos.

Allmählicher Zusatz von H_2O zu einer alkoholischen Ammoniaklösung mit Phenolphthaleïn bringt eine allmähliche Färbung hervor, während KOH schon eine rein alkoholische Phenoephthaleïnlösung tiefroth färbt. Verfasser schlagen vor, diese Erscheinung als Vorlesungsversuch zu benutzen, um die dissociirende Wirkung des H_2O auf Ammoniumhydroxyd zu zeigen.

Auf eine interessante Beziehung zwischen Wärmeleitung und Ionenbewegung macht G. Bredig[1] aufmerksam. Er findet, dass die Wärmeleitungskonstante k der Dämpfe von Aminbasen sich aus der Kationenbeweglichkeit u nach der einfachen Formel

$$k = 23,4 + 0,747\, u$$

recht gut berechnen lässt. Diese Beziehung deutet offenbar auf einen engen Zusammenhang der Reibungswiderstände der Moleküle im Gaszustande und in Lösung hin. — Schliesslich sei noch folgende merkwürdige vorläufige Mittheilung von H. Hargreaves erwähnt, die sich in der Elektrochemischen Zeitschrift III, 196 findet. Verfasser empfiehlt die Hypothese der einseitigen Ionenwanderung im Gegensatz zu der der doppelten. Er theilt mit, dass er unter Bedingungen gearbeitet hat, die von den Begründern der bisherigen Hypothese bis jetzt nicht in Betracht gezogen seien, und dass er dabei zu Resultaten gelangt ist, die sich durch diese nicht erklären lassen. Er habe sich deshalb eine anderweite Erklärung suchen müssen, verwahrt sich aber dagegen, „die Wissenschaft mit noch einer falschen Hypothese zu belasten.“

---

1) Zeitschr. phys. Chem. **19.** 228—232 (1896).

Ueber die Leitfähigkeit von Lösungen, die mit Benutzung anderer Lösungsmittel als Wasser gemessen wurden, liegen folgende Arbeiten vor.

In einem Nachtrag zu einer älteren Arbeit (vergl. dies Jahrbuch I, S. 23) theilt C. Schall[1] mit, dass er durch Reinigung die Leitfähigkeit des Methylalkohols bis auf $1-2 \times 10^{-10}$, diejenige des Aethylalkohols bis auf $0{,}1 \times 10^{-10}$ herabgedrückt habe. Ausserdem finden sich in der Notiz einige Angaben über die Leitfähigkeit der Pikrinsäure in verschiedenen Lösungsmitteln.

Ueber die Leitfähigkeit methylalkoholischer Lösungen liegen zwei ausführliche Arbeiten vor. G. Carrara giebt in einer Arbeit[2] „Ueber die Theorie der elektrolytischen Dissociation in anderen Lösungsmitteln als Wasser. 1. Methylalkohol" bezüglich der Leitfähigkeit des benutzten Methylalkohols an, dass er nach sorgfältiger Reinigung und einer schliesslichen Destillation über trockener Weinsäure einen Alkohol mit der Leitfähigkeit 0,0008 (höchstwahrscheinlich meint Verf. damit $0{,}8 \times 10^{-10}$ in Bezug auf Hg) erreicht habe. Die gelösten Stoffe leiteten in der Regel relativ sehr gut, mit zunehmender Verdünnung strebte die mol. Leitfähigkeit einem Maximum zu, das durch Extrapolation bestimmt wurde. In der Regel ist die dissociirende Kraft des Alkohols kleiner als die des Wassers, in einigen Fällen jedoch auch grösser. In nachfolgender Tabelle finden sich eine Anzahl Werthe für λ_∞ in Methylalkohol und Wasser ($t = 25^0$).

	λ_∞ in Methylalkohol				in Wasser				λ_∞ in Methylalkohol		in Wasser
	Cl	Br	J	OH	Cl	Br	J	OH			
H	133,8	—	134,5	—	395,2	398	397	—	HCl	133,08	395
Li	77,30	—	—	—	110	—	—	—	HJ	134,50	397
Na	86,80	87,58	89,77	71,83	119,4	122,2	121,4	216,2	HBr	—	398
K	95,57	96,52	97,63	75,75	140,8	143,6	142,6	237,6	CCl_3COOH	121,48	358
NH_4	96,24	99,93	105,25	(82,0)	140,6	143,4	142,6	230,0	CH_3COONa	70,32	87,6
$N(CH_3)_4$	—	—	115,3	—	—	—	115,6	—	CCl_3COONa	73,98	82,0
$N(C_2H_5)_4$	95,76	96,62	113,76	91,13	102,4	105,2	104,2	199,2			
$S(CH_3)_3$	100,09	102,5	116,38	97,34	117,8	120,8	119,3	214,0			

Verfasser berechnet nun mit Benutzung der von Campetti gemachten Ueberführungsbestimmungen (dies Jahrbuch I, S. 22) die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, wobei er folgendes Resultat erhält:

---

1) Zeitschr. physik. Chem. **19.** 699.

2) Gaz. Chim. **26.** (1) 119—195 (1896), vgl. auch Zeitschr. physik. Chem. **21.** 680 (1896).

	Wanderungsgeschwindigkeiten			
	in Methylalkohol			in Wasser
	Cl	Br	J	
Li	27,83	—	—	39,8
Na	37,33	37,33	37,33	49,2
K	46,10	46,26	45,19	70,6
NH_4	46,77	49,49	53,81	70,4
$N(CH_3)_4$	—	—	63,08	43,6
$N(C_2H_5)_4$	46,29	46,36	61,34	32,2
$S(CH_3)_3$	51,43	49,85	63,94	47,6
H	85,53	—	82,50	325,0
OH		32,00		170,0
Cl		49,47		70,2
Br		50,24		73,0
J		52,44		72,0
CH_3COO		32,99		38,4
CCl_3COO		35,95		32,8

Die Ionenbeweglichkeiten ergeben sich also nicht additiv, und Verfasser zieht daher den Schluss, dass der Grenzwerth des Leitvermögens nicht einem Zustand völliger Dissociation, sondern einem Gleichgewicht zwischen dissociirten, undissociirten und komplexen Molekülen entspreche. Eine Stütze dieser Anschauung erblickt er darin, dass der Dissociationsgrad methylalkoholischer Lösungen aus Siedepunktsversuchen sich anders berechnet als aus der Leitfähigkeit.

Säuren und Basen (ausgenommen die Halogenwasserstoffsäuren, die in H_2O und CH_3OH fast gleiches Leitvermögen aufweisen) haben etwa $^1/_3$ der Leitfähigkeit in CH_3OH von derjenigen der H_2O-Lösungen. Dass die Leitfähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren in Methylalkohol schon durch sehr wenig H_2O stark zurückgedrängt wird, scheint dem Verfasser dafür zu sprechen, dass Wasser hier stark dissociirt ist und die Dissociation der Säure zurückdrängt (die Versuche von Löwenherz — S. 15 dieses Berichtes — lehren jedoch, dass Wasser in Aethylalkohol sehr wenig gespalten ist und das Gleiche gilt doch sicher für Methylalkohol, d. Ref.). Von hohem Interesse ist ferner, dass KOH und NaOH in Methylalkohol genau das gleiche Leitvermögen haben wie CH_3OK und CH_3ONa; es muss also in beiden Fällen dasselbe Gleichgewicht eintreten, und Verfasser meint, dass dies nur stattfinden könne, wenn der Alkohol ebenfalls dissociirt ist.

Den gleichen Gegenstand behandelt eine Arbeit „Ueber den elektrolytischen Zustand der Lösungen von Salzen und

einigen Säuren in Methylalkohol“ von N. Zelinsky und S. Krapiwin.[1] Ueber die Leitfähigkeit des benutzten Alkohols machen die Autoren nur die Angabe, dass sein Widerstand bei 25° 55500 bis 33340 Einheiten in dem benutzten Apparate (Kapacität = 146,7) betragen habe (vgl. dazu dies Jahrbuch II S. 4). In nachstehender Tabelle befinden sich einige ihrer Zahlen (für 25°); es zeigen die Lösungen relativ gute Leitfähigkeit. A/B ist überall nahe gleich 2.— Die Haloidsalze der tetrasubstituirten Ammoniumverbindungen besitzen im Methylalkohol nahe die gleiche Leitfähigkeit wie im Wasser; dasselbe gilt von Trimethylsulfinjodid und Triäthylsulfinjodid. — Oxalsäure und Jodsäure, die in Wasser starke Säuren sind, zeigen sich im Methylalkohol als schwache Elektrolyte.

Molekulare Leitfähigkeiten.

A in Wasser, B in Methylalkohol, C in 50% Methylalkohol.

v	KBr			NH_4Br			KI			NH_4S		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
16	123,1	—	59,82	127,2	65,43	61,16	124,5	69,20	62,13	125,4	72,24	62,63
32	127,5	69,02	62,46	131,8	72,73	63,81	128,2	76,35	64,37	129,6	78,74	65,04
64	130,5	76,70	65,36	135,3	79,56	66,04	130,5	82,52	66,01	133,4	85,0	67,48
128	132,9	83,60	67,11	138,6	85,80	67,45	133,0	88,69	67,45	135,9	91,14	69,28
156	136,4	88,96	69,26	141,2	90,88	68,32	135,8	93,85	68,28	138,7	96,20	70,34
512	140,2	93,26	70,53	143,5	94,99	69,10	137,9	98,19	69,65	141,3	100,6	71,12
1024	143,4	97,25	—	145,6	98,24	70,11	140,9	102,2	70,55	143,7	104,7	71,57

Nach einer vom Referenten aufgestellten Hypothese (dieses Jahrbuch I S. 26) soll die Dielektricitätskonstante eines Lösungsmittels ein wichtiger Faktor für seine Fähigkeit sein, gelöste Stoffe elektrolytisch zu spalten. Von H. Zanninovich-Tessarin[2] sind eine Reihe bemerkenswerther Resultate gewonnen worden, als er zur weiteren Prüfung dieser Frage Lösungen in Ameisensäure untersuchte, deren Dielektricitätskonstante der des Wassers nicht sehr nachsteht (62 gegen 79). Es zeigten sich nämlich die untersuchten Salze (KCl, NaCl, NH_4Cl, LiCl, KBr, NaBr, NH_4Br) sehr weitgehend dissociirt, und zwar übereinstimmend sowohl nach den Gefrierpunktserniedrigungen wie nach der Leitfähigkeit. Für Chlornatrium ergab sich z. B.

Konzentration	α_1	α_2
1,526%	0,63	0,49
2,467%	0,66	0,57.

1) Zeitschr. phys. Chem. **21**. 35—53 (1896).

2) Gaz. chim. **26**. 311—323; Zeitschr. phys. Chem. **19**. 251 (1896).

Der Dissociationsgrad α_1 ist aus den Gefrierpunkten (mol. Erniedrigung der Ameisensäure 27,7 gesetzt), α_2 aus der molekularen Leitfähigkeit (Grenzwerth 47,5 gesetzt) berechnet.

Sehr sonderbar verhielt sich Chlorwasserstoff; die Leitfähigkeit war relativ klein, die Gefrierpunktserniedrigung zeigte, dass diese Säure in Ameisensäure gelöst aus Doppelmolekülen besteht. Kaum merklich leitete Trichloressigsäure, deren Gefrierpunktserniedrigungen die normalen Werthe lieferte. — Die Leitfähigkeit der reinen Ameisensäure betrug $0{,}29 \times 10^{-7}$ und zwar ziemlich unabhängig von der Herstellung. — In Essigsäure liefert NaBr die normalen, LiCl nur halbsogrosse Gefrierpunkterniedrigungen.

Verfasser schliesst aus seinen Untersuchungen, dass für die elektrolytische Dissociation offenbar noch andere Einflüsse in Frage kommen, wenn auch die Dielektricitätskonstante ein maassgebender Faktor ist (Verf. hätte vielleicht erwähnen können, dass Ref. bei Aufstellung seiner Theorie genau diesen Standpunkt betont hat; vgl. Zeitschr. physikal. Chem. **13.** 536, 1894; ferner sei daran erinnert, dass auch in der Flamme nach Arrhenius wohl Salz-, aber nicht Säuredämpfe leiten).

Bekanntlich hat Ostwald die Dissociation des reinen Wassers aus der elektromotorischen Kraft einer Kette:

Pt beladen mit H_2 | Säure | Basis | Pt beladen mit H_2

berechnet, wobei er anfänglich einen unerwartet hohen Werth erhielt. Referent zeigte später, dass die Abweichung sich daraus erklärte, dass Ostwald den Potentialsprung an der Berührungsfläche von Säure und Base nicht in Rechnung gesetzt hatte. Von R. Löwenherz[1] wurde obige Kette eingehender untersucht, und zwar bei Anwendungen verschiedener Gemische von Alkohol und Wasser als Lösungsmittel; auf diesem Wege konnte die Dissociation des Wassers in den verschiedenen Gemischen berechnet werden. Als Säure diente 0,01 HCl, als Base 0,01 NaOH, dazwischen war 0,01 LiCl geschaltet. Nachstehende Tabelle enthält die Resultate, worin die angegebenen elektromotorischen Kräfte bereits durch Addition von 0,0468 Volt wegen der elektromotorischen Kräfte an den Grenzflächen der verschiedenen Lösungen korrigirt sind.

% Alkohol	E. M. K. der Gaskette	Dissociirte Gr.-Mol. H_2O in 1 Liter Lösung
0	0,5837	$1{,}075 \times 10^{-7}$
7,4	0,592	$0{,}92 \times 10^{-7}$
24,0	0,606	$0{,}69 \times 10^{-7}$

1) Zeitschr. phys. Chem. **20.** 282—302 (1896).

% Alkohol	E. M. K. der Gaskette	Dissociirte Gr.-Mol. H_2O in 1 Liter Lösung
41,8	0,626	$0,470 \times 10^{-7}$
64,8	0,670	$0,201 \times 10^{-7}$
86,6	0,734	$0,0574 \times 10^{-7}$
92,6	0,772	$0,0270 \times 10^{-7}$
97,4	0,826	$0,0096 \times 10^{-7}$
99,8	0,887	$0,00288 \times 10^{-7}$

Es zeigt sich, dass die Dissociation des H_2O bei steigendem Alkoholgehalt abnimmt, dass also das H_2O auf seine eigenen Moleküle eine grössere dissociirende Wirkung ausübt als das Lösungsmittel Aethylalkohol. Wenn Wasser in viel Alkohol gelöst ist, so verhält es sich wie ein schwach dissociirter Elektrolyt, d. h., die Konzentration der Ionen ist der Quadratwurzel aus der Konzentration des Wassers proportional. — Die vierte Wurzel aus den Dissociationsconstanten des Wassers zeigte sich annähernd der Dielektricitätskonstante des Mediums proportional, es liess sich also hier eine quantitative Beziehung zwischen der dissociirenden Kraft des Mediums und seiner Dielektricitätskonstante nachweisen.

Schliesslich seien noch einige Messungen elektrischer Ströme durch Luft von verschiedener Dichte von Lord Kelvin, J. T. Bottomley und Magnus Maclean[1] erwähnt. Es wurde eine Glasröhre mit Aluminiumdraht-Elektroden (1,5 cm Entfernung) benutzt. Folgende Tabelle giebt einen Ueberblick über die Resultate der Arbeit.

Dichte (gewöhnl. Luft = 1)	Volt	Ampère $\times 10^{-6}$
1	3000	7,2
1	5000	17,6
1	7400	50,0
1	8000	63,2
0,058	1095	50,0
0,0093	700	50,0
0,0007	370	50,0
0,00006	405	50,0
0,000024	570	50,0
0,0000002	3000	1,3
„	5000	4,4
„	8000	14,6

d. h. 1. Wenn Spannung auf der Abscissenachse, Strom auf der Ordinatenachse aufgetragen ist, Dichte konstant vorausgesetzt, verläuft die Kurve konvex gegen die X-Achse. 2. Nehmen wir den Strom als Ordinate

---

1) Chem. News **74.** 175 (1896).

und die Verdünnung als Abscisse, konstante Spannung vorausgesetzt, so steigt die Kurve bis zu einem Maximum bei $^1/_{1000}$ bis $^1/_{1500}$ Dichte, um dann wieder zu fallen bis zur Dichte $^1/_{5000000}$, der stärksten Verdünnung, bei welcher Untersuchungen gemacht wurden.

Theorie der galvanischen Stromerzeugung.

Einen Beitrag zur thermodynamischen Theorie der galvanischen Elemente hat S. M. Lovén[1] in einer Arbeit „Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kräfte einiger galvanischer Kombinationen aus Ag und Ag-Salzen" geliefert. Verfasser prüft die Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung

$$\pi\varepsilon = E + \varepsilon T \frac{d\pi}{dT}$$

(π elektromotorische Kraft, ε die Elektricitätsmenge, also $\pi\varepsilon$ die entwickelte elektrische Energie, E die Gesamtenergie der chemischen Umsetzung, T die absolute Temperatur) und benutzt dazu die Kette Ag | $AgNO_3$ | Silberhalogen in Alkalihalogen | Ag. Zwischen den Flüssigkeiten schaltet er KNO_3 ein. Die elektromotorische Kraft der Kette ist um so grösser, je schwerer löslich das Silberhalogen ist. π_1 und π_2 wurden bei verschiedenen Temperaturen t_1 und t_2 gemessen und $\frac{d\pi}{dT} = \frac{\pi_2 - \pi_1}{t_2 - t_2}$ berechnet für

$$AgCl = -0{,}00079,$$
$$AgBr = -0{,}00106,$$
$$AgI = -0{,}00093.$$

Wenn π in Volts und ε in Colombs gemessen sind, so muss man jedes Glied mit $\frac{100}{981 \cdot 424}$ multipliziren, um grosse Kalorien zu bekommen. Die Gesamtenergie $\left(q = E \cdot \frac{100}{981 \cdot 424}\right)$ berechnet sich aus der Umsetzungswärme zwischen $AgNO_3$ und z. B. KCl; denn die stromerzeugende chemische Reaktion besteht ja darin, dass AgCl an der von KCl umgebenen Elektrode gebildet und Silber an der anderen ausgeschieden wird. Die Wärmeabgabe an die Umgebung berechnet sich also zu $q - \pi \cdot \varepsilon \frac{100}{981 \cdot 424}$, dieselbe Grösse aus dem Temperaturkoeffizienten zu $-\frac{100}{981 \cdot 424} \cdot T\varepsilon \frac{d\pi}{dT}$ cal.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **20.** 456—460 (1896).

	q	$\pi t \frac{100}{981.424}$	$q - \pi t \frac{100}{981.424}$	$-\frac{100}{981.424} \cdot Tt \frac{d\pi}{dT}$
AgCl	15,9	10.28	5,62	5,28
AgBr . . .	20,1	13,95	6,15	7,11
AgI	26,4	18,95	7,45	6,21

Die beiden letzten Kolumnen sollten gleich sein. Die Differenzen erklären sich hauptsächlich aus der Unsicherheit der Bildungswärmen der Ag-Halogene (Berthelot wies starke Schwankungen, besonders bei AgI nach). — Die Abnahme von π mit steigender Temperatur rührt übrigens hauptsächlich von der vermehrten Löslichkeit des Halogensilbers her; man kann nämlich im Sinne der osmotischen Theorie die ganze Kette als eine Konzentrationskette ansehen, in der die Stromerzeugung durch die verschiedenen Konzentrationen der Silberionen bedingt ist.

Eingehende Untersuchungen über die elektromotorische Kraft Colley'scher Gravitationselemente theilt Th. des Coudres[1] mit; zwei gleiche Elektroden, z. B. Cadmiumamalgam, tauchen in den gleichen Elektrolyten; ist die eine Elektrode erheblich höher als die andere, so tritt eine elektromotorische Kraft auf, die sich aus der mit dem Wandern des Cadmiums von der höheren zur tieferen Elektrode, und den übrigen damit bedingten Aenderungen der Lösung thermodynamisch berechnen lässt, indem die von der Schwere geleistete Arbeit gleich der elektrischen gesetzt wird. Verfasser erhält auf diesem Wege z. B für die Ueberführungszahlen einer Jodkadmiumlösung 1,236, während Hittorf 1,184 fand. Noch bessere Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie lieferten Elemente, die aus mit HgCl beschütteten Quecksilberelektroden kombinirt und mit NaCl, $BaCl_2$, LiCl, KCl, HCl beschickt waren. Nachstehende Tabelle enthält die elektromotorischen Kräfte in Volt, die einem Vertikalabstand der Elektroden von 1 cm entsprechen, und zwar fliesst der Gravitationsstrom in der Zelle von oben nach unten, wenn ein +, entgegengesetzt wenn ein — davor steht.

Gelöstes Salz	NaCl	$BaCl_2$	LiCl	KCl	HCl
Prozentgehalt	19,9	17,0	17.3	16,8	3,56
Elektromotorische Kraft .	—0,315	+1,70	—1,09	+0,510	—0,218
Ueberführungszahl beob. .	0,66	0,64	0,77	0,50	0,150
„ ber. .	0.65	0,65	0,75	0,52	0,175

1) Wied. Ann. 57. 232—248 (1896).

Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Messung ist also sehr befriedigend.

Für die diesjährige Naturforscherversammlung wurde vom Berichterstatter ein Referat[1] über den gegenwärtigen Stand des Problems der Berührungselektricität, d. h. über die Natur der Kontaktpotentiale, die sich bei Berührung heterogener Substanzen ausbilden, ausgearbeitet; der Standpunkt, zu dem das bisherige Beobachtungsmaterial mit Nothwendigkeit hinzuführen scheint, lässt sich kurz dahin charakterisiren, dass wir wohl nur für Flüssigkeitsketten auf Grund der osmotischen Theorie mit Sicherheit die einzelnen Potentialdifferenzen anzugeben im Stande sind. Die Methoden zur Bestimmung der Potentialdifferenzen von Metallen und Flüssigkeiten sind nicht einwandsfrei, die Berechnung auf Grund der osmotischen Theorie liefert nicht die Lösungstensionen selber und es muss demgemäss die Frage, wie gross die Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen von Metall und Elektrolyt und an denen zweier Metalle sind, noch als offen bezeichnet werden. Qualitativ zwar vermag die Helmholtz'sche Theorie der Elektrokapillarität (vgl. dieses Jahrbuch II, S. 28) im Verein mit der osmotischen Theorie zahlreiche Erscheinungen zu erklären, quantitativ aber ist die Uebereinstimmug nicht durchgehend.

Im Anschluss an das eben besprochene Referat über Berührungselektricität giebt O. Wiedeburg[2] in einer Arbeit „Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten“ der Hoffnung Ausdruck, dass die Lippmann-Helmholtz'sche Theorie die Frage nach den Kontaktpotentialen lösen wird. Behufs Integration der bekannten Fundamentalgleichung $\left(\frac{dT}{d\varphi}=e\right.$; T Oberflächenspannung, φ Potentialdifferenz, e Ladungsdichte des Quecksilbers) setzt er $e=K\varphi$, worin er K, die Polarisationskapazität des Quecksilbers, allen bisherigen Messungen widerstreitend (vgl. z. B. auch folgendes Kapitel), als konstant annimmt. Die bisher unlösbaren Widersprüche, auf welche die Anwendung der erwähnten Theorie führt, will Verfasser durch den Reststrom bei der Polarisirung des Quecksilbers erklären, welcher die gemessenen Polarisationen und das Produkt von Stromstärke mal Widerstand fehlerhaft macht. Verfasser bezeichnet selber diese „Erweiterung der Theorie“ als „selbstverständlich“; hierin stimmt Referent völlig bei, denn jeder, der das Ohm'sche Gesetz kennt, dürfte doch wissen,

1) Beilage zu Wied. Ann. Heft 8 Bd. 58 (1896); ein Auszug findet sich Zeitschr. f. Elektrochem. III. 209—212 (1896).

2) Wied. Ann. **59.** 742 (1896).

dass die Potentialdifferenz in einem Leitertheil $\varepsilon + i w$ beträgt (ε die darin vorhandene elektromotorische Kraft). Neu wäre eine Prüfung gewesen, ob wirklich bei den betreffenden Versuchen am Kapillarelektrometer iw bis zu mehreren Zehntel Volt angestiegen und den betreffenden Experimentatoren dies wirklich entgangen sein sollte, aber diese so ausserordentlich einfache Prüfung hat Verfasser schwerverständlicherweise unterlassen. In dem Falle, wo die Discrepanz am grössten ist (wenn man, wie Verfasser es thut, die mit HCl erhaltenen Werthe als die normalen ansieht), nämlich beim Na_2S, ist sogar die betreffende Korrektion sicherlich auch kein Hundertstel Volt, weil die polarisirende Kraft ja nicht einmal soviel beträgt, was dem Verfasser entgangen sein dürfte. — Die übrigen Bemerkungen des Verfassers können wohl auf sich beruhen bleiben, insbesondere diejenigen gegen eine folgerichtige Anwendung der osmotischen Theorie, die um so unverständlicher sind, als Verfasser letztere doch zu billigen scheint.

In einer Bemerkung zur osmotischen Theorie der galvanischen Zellen vertheidigt H. M. Goodwin[1] die vom Referenten aufgestellte Formel für die Potentialdifferenz eines Metalles gegen einen Elektrolyt, wonach dieselbe bei verdünnten Lösungen von der Natur des Anions unabhängig und allein durch die Konzentration der Ionen des Elektrodenmetalles bedingt sein muss, gegen Angriffe von Bancroft.[2] Er weist nach, dass die von Bancroft als Beweise für die Unrichtigkeit der Nernst'schen Theorie angeführte Abhängigkeit der Quecksilberelemente von dem Anion der Lösung (Beobachtungen von Paschen) durchaus nicht stichhaltig sind, da diese Elektroden solche zweiter Art seien, und da die verschiedene Löslichkeit der schwerlöslichen Halogensalze auch eine verschiedene Konzentration der Kationen bedingen. Bancroft schreibt ferner Typen, wie

$$Zn \mid ZnCl_2 \mid ZnBr_2 \mid Zn$$

eine beträchtliche elektromotorische Kraft zu. Verfasser zeigt durch Versuche, dass diese Kräfte, wie es die osmotische Theorie verlangt, unter Anwendung verschiedener Halogensalze fast gleich 0 sind (ca. 0,002 Volt statt der von Bancroft angegebenen 0,15 Volt.)

Zum Schluss giebt Verfasser eine Tabelle über Messungen an einigen Cd-Elementen:

$CdCl_2 \mid CdBr_2$	+ 0,005 Volt.
$CdCl_2 \mid CdJ_2$	+ 0,015 „
$CdCl_2 \mid Cd(NO_3)_2$	— 0,024 „

1) Phys. Review IV. **21.** 242—246 (1896).

2) ib. III. 250.

Die Cd-Halogene sind alle wenig dissociirt, am wenigsten Jodid, dann Bromid, dann Chlorid. Das Nitrat ist stark dissociirt. Deshalb muss sich das Chlorid, da es mehr Cadmiumionen enthält, gemäss der osmotischen Theorie gegen das Jodid und Bromid positiv laden, gegen das stark dissociirte Nitrat jedoch negativ, wie auch obige Tabelle zeigt. — In einer Untersuchung über irreversible Zellen kommt A. E. Taylor[1] auf Grund sehr zahlreicher Messungen über die elektromotorische Kraft von galvanischen Kombinationen, bei denen Metalle in Lösungen beliebiger Elektrolyte (nicht Salze dieser Metalle) als Elektroden dienen, schliesslich ebenfalls zu dem Schluss, dass die Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt keine Funktion des Anions der Salzlösung ist.

Im letzten Jahresbericht wurde eingehend über eine Untersuchung von O. F. Tower (dieses Jahrb. II S. 17) über Mangansuperoxydelektroden berichtet, in welcher die denkbar besten Belege dafür geliefert wurden, dass diese Elektroden als bezüglich der zweiwerthigen Mangan- und der Hydroxylionen umkehrbare Elektroden anzusehen seien. Von W. A. Smith[2] wurde der Nachweis geführt, dass obige Auffassung unrichtig ist, speziell dass man aus der Potentialdifferenz dieser Elektroden keine Schlüsse auf die (der Menge der Hydroxylionen umgekehrt proportionale) Konzentration von Wasserstoffionen ziehen kann. Verfasser fügt hinzu, dass die „ihm unerklärliche Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung bei Herrn Tower doch wohl ihre Beweiskraft verliere." Ref. möchte hinzufügen, dass Herr Fernau in dem vom Ref. geleiteten Laboratorium sich längere Zeit vergeblich bemüht hat, brauchbare Mangansuperoxydelektroden zu bekommen, und die Resultate von Tower wiederzufinden.

In einer Arbeit über Potentialdifferenzen verdünnter Lösungen sucht O. F. Tower[3] den experimentellen Nachweis zu liefern, dass nicht zu verdünnte (z. B. normale) KCl-Lösungen die Potentialdifferenz an der Berührungsfläche zweier verschieden konzentrirter Säurelösungen, im Einklang mit den Forderungen der Nernst-Planckschen Theorie, sehr herabsetzt.

Einen wichtigen Beitrag zur Theorie der Flüssigkeitsketten lieferte J. M. Lovén.[4] Referent berechnete die Potentialdifferenzen

---

1) Journ. Physical chemistry **1.** 1—20 und 81—90 (1896).
2) Zeitschr. phys. f. Chem. **21.** 93 (1896); vgl. auch Tower ibid. **21.** 90—92.
3) ibid. **20.** 198—206.
4) ibid. **20.** 593—600 (1896).

zweier verschieden konzentrirter Lösungen desselben Elektrolyten, Plank diejenige zweier verschiedener Elektrolyten mit gleichwerthigen Ionen. Verfasser erweitert die Theorie der Flüssigkeitsketten auf Elektrolyte mit Ionen verschiedener Werthigkeit, wenn die Lösungen in Bezug auf die gesammten darin gelösten Ionen isosmotisch sind, und zwar für den Fall, dass die zwei in einander diffundirenden Lösungen dasselbe einwerthige Anion enthalten, und das Kation der einen einwerthig, das der andern zweiwerthig ist. Er stellt für die Potentialdifferenz an den Grenzen der Diffusionsschicht die Formel auf:

$$\pi_2 - \pi_1 = 0{,}0002\, T \frac{3u_1 - 2u_2 + v}{3u_1 - 4u_2 - v} \log \frac{3(u_1 + v)}{4(u_2 + v)},$$

wenn u_1 resp. u_2 die Wanderungsgeschwindigkeiten des einwerthigen, resp. zweiwerthigen Kations sind, und v diejenige des Anions.

Verfasser hat einige Versuche mit Ba-, Ca-, Mg- und Zn-Chloridlösungen gegen HCl-Lösung gemacht. In nachstehender Tabelle ist C_1 die Konzentration der HCl-Lösung, C_2 die der Salzlösung (gr-Mol. in 1 Liter), $\pi_{ber.}$ die aus seiner Theorie berechneten und $\pi_{gef.}$ die beobachteten Potentialdifferenzen, nachdem die Potentialdifferenzen zwischen Elektroden und Lösungen in Rechnung gebracht sind.

	C_1	C_2	$\pi_{ber.}$	$\pi_{gef.}$	t°
$BaCl_2$ . . .	0,1	0,0667	0,0282	0,0357	17°
" . . .	0,01	0,00667	0,0282	0,0286	17°
$CaCl_2$ . .	0,1	0,0667	0,0288	0,0363	18°
" . . .	0,01	0,00667	0,0288	0,0309	18°
" . . .	0,01	0,00667	0,0287	0,0272	17°
$MgCl_2$ . .	0,01	0,00667	0,0292	0,0310	17°
" . . .	0,01	0,00667	0,0292	0,0314	17°
$ZnCl_2$ . .	0,005	0,00333	0,0295	0,0306	14°

Die Uebereinstimmung bei verdünnten Lösungen ist befriedigend. Bei konzentrirteren Lösungen dürften die abweichenden Resultate auf die unvollständige Dissociation der Chloride zurückzuführen sein.

Ueber elektrolytische Thermoketten handelt eine Arbeit von W. Duane.[1] Wenn in der folgenden Kette

Elektrode | Lösung 1 $\underset{a}{|}$ Lösung 2 $\underset{b}{|}$ Lösung 1 | Elektrode

(wo Lösung 1 und Lösung 2 denselben binären Elektrolyten, aber von verschiedenen Konzentrationen enthalten) die beiden Berührungsflächen *a* und *b* verschiedene Temperaturen besitzen, dann sind die an den Flächen auftretenden elektromotorischen Kräfte verschieden

1) Berl. Sitzungsber. vom 30. Juli 1896; Zeitschr. f. Elektrochemie III S. 164—166 (1896).

gross, und es besitzt die ganze Kette eine elektromotorische Kraft, die nach der Theorie des Referenten beträgt:

$$E = 0{,}86\left[\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} T_1 - \frac{u_2 - v_2}{v_2 + u_2} T_2\right] \log\frac{c_1}{c_2} \times 10^{-4}.$$

In dieser Formel bedeuten u_1, v_1 bez. u_2, v_2 die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen des gelösten Stoffes bei T_1 und T_2, den absoluten Temperaturen der beiden Berührungsflächen, c_1 und c_2 die Konzentrationen der beiden Lösungen. Die elektromotorischen Kräfte einer derartigen Kette wurden bei verschiedenen Temperatur-Differenzen mittels eines sehr empfindlichen Thomson'schen Galvanometers gemessen. Die folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse.

Temperatur		Elektromotorische Kraft	
T_1	T_2	(beob.)	(ber.)
286,2	295,2	$2{,}24 \times 10^{-4}$	$2{,}06 \times 10^{-4}$
286,4	306,4	4,28 "	4,30 "
286,5	316,3	5,40 "	5,30 "
286,7	327,2	5,46 "	5,46 "
286,9	336,6	4,79 "	4,97 "
287,1	345,2	3,42 "	3,98 "

Die an den Enden der Kette benutzte Lösung war Salzsäure von der Konzentration 0,0093 norm. und in der Mitte Salzsäure zu 0,114 norm. Die Uebereinstimmung zwischen den nach obiger Formel (d. h. aus den Leitfähigkeiten und Ueberführungszahlen) berechneten und den experimentell gefundenen Werthen ist wohl überraschend zu nennen, zumal da das Maximum der elektromotorischen Kraft an der richtigen Stelle erscheint.

Ein ähnliches Gebiet, nämlich Thermoelemente aus Amalgamen und Elektrolyten behandelte Aug. Hagenbach.[1] Diese Untersuchung ging ebenfalls darauf hinaus, die vom Referenten aufgestellte Theorie[2] an Elementen mit Elektroden erster Gattung (Metalle in Lösungen ihrer Salze) zu prüfen. Das Thermoelement bestand aus zwei cylindrischen Gefässen, die durch einen M-förmigen Heber miteinander verbunden waren. Als Elektroden wurde flüssiges Amalgam verwandt, da sich solche besonders bei grossen Verdünnungen den festen Elektroden weit überlegen zeigten. Die Messungen wurden durchgeführt an folgenden Kombinationen: Cadmiumamalgam mit Cadmiumsulfat, -nitrat, -chlorid, -bromid und -jodid, ferner Bleiamalgam mit Bleinitrat und -chlorid. Die eine Kontaktstelle wurde auf konstanter Temperatur (circa 7° C.) gehalten, während die andere langsam bis 80° C. erwärmt wurde. Die

1) Wied. Ann. 58. 21 (1896).
2) Zeitschr. f. phys. Chem. 4. 171 (1889).

E. M. K. wurde ungefähr von 5 zu 5 Grad nach der Poggendorff-schen Kompensationsmethode bestimmt. Die Konzentration der Elektrolyte wurde im Durchschnitt zwischen 10—10000 Liter variirt. Der Strom ging in der Lösung immer von der kalten zur warmen Elektrode.

Verfasser übersah anfänglich, dass bei Anwendung der vom Referenten aufgestellten Formel zur Berechnung der Differenz der E. M. K. zweier gegen einander geschalteter Thermoelemente in der Gleichung

$$E_2 - E_1 = 0{,}860\,(T_2 - T_1)\,ln\,\frac{\mu_1}{\mu_2} \cdot 10^{-4}\ \text{Volt}$$

die linke Seite mit (—1) zu multipliziren ist, wenn man sie auf Elektroden erster Gattung anwenden will. Berücksichtigt man diesen Umstand,[1] so findet man, dass bei den Thermoelementen mit Elektroden erster Gattung mit abnehmender Konzentration die Thermokraft abnehmen muss. Die sämmtlichen untersuchten Ketten zeigen der Theorie entsprechend eine Abnahme der Thermokraft mit zunehmender Verdünnung. Verfasser untersuchte nun auch quantitativ die Uebereinstimmung der Zahlen mit der Theorie, indem er die Gaskonstante $\frac{0{,}86}{2}$ für eine Temperaturdifferenz $(T_1 - T_2)$ von 70° C. und für die Konzentration $\mu_2 = 1000$ und $\mu_1 = 10$ berechnete. Die Werthe schwanken aber zwischen 0,14 und 0,38 und erreichen nie den theoretischen 0,43. (Offenbar ist diese geringe Uebereinstimmung noch zu geringer Dissociation zuzuschreiben, Ref.) Im Allgemeinen findet zwischen Temperaturdifferenz und Thermokraft annähernd Proportionalität statt; Bleichlorid weicht jedoch stark davon ab.

Die Theorie des Reststroms, den man bei polarisirten Elektroden beobachtet, wurde von E. Salomon[2] entwickelt und durch einige Versuche mit Anwendung von Silberelektroden in Kaliumnitratlösungen, die eine Spur Silbersalz enthielten, insofern gut bestätigt, als sich der absolute Werth des Reststroms aus der Konzentration des Silbersalzes und der Beweglichkeit der Silberionen in ziemlicher Uebereinstimmung mit der Erfahrung berechnen liess. Die nähere Berichterstattung mag bis zum Erscheinen der ausführlichen Untersuchung vertagt werden.

Gegen die osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung fährt A. H. Bucherer fort zu polemisiren (vergl. dieses Jahrbuch II S. 28); er hat seine (zuerst in der elektrochemischen Zeitschrift veröffentlichten) Anschauungen zusammengestellt in einer Schrift „Grund-

1) Zeitschr. f. Elektrochemie III S. 149.

2) ibid. III S. 264—266 (1896).

züge einer thermodynamischen Theorie elektrochemischer Kräfte" (Freiberg i. S. 1897). Er bleibt auf dem Standpunkt stehen, die Existenz geladener Ionen in Abrede zu stellen, und erklärt die gegenwärtigen Anschauungen hierüber, wie über die elektrolytische Dissociation für im Widerspruch mit der Thermodynamik stehend. Nach seinen eigenen Ansichten über die Stromleitung soll die elektrolytische Leitfähigkeit von der relativen Zahl der hydratisirten Moleküle abhängen; für die Thatsache, dass der eine Bestandtheil des Elektrolyten zur Kathode, der andere zur Anode wandert, bleibt er auch jetzt jede Erklärung schuldig. Zur Beleuchtung seiner Kenntnisse des Gebietes, auf dem er Kritik in der denkbar absprechendsten Form übt, möge folgendes dienen: „Die Annahme, dass die zur Elektrolyse aufgebotene Kraft dazu verwendet werde, die Ionen zu entladen, d. h. dass zum Neutralisiren von elektrostatischen Ladungen Energie aufgebracht werden müsse, widerspricht dem Gesetz von der Erhaltung der Energie . . . ." (S. 53); nach S. 62 soll bei Elektrolyten „die anormale Grösse des osmotischen Druckes bei unbeschränkter Verdünnung verschwinden"; darüber, dass alle bisherigen Erfahrungen, die sich z. T. auf Lösungen äusserster Verdünnung beziehen, dieser Folgerung seiner Anschauungen widerstreiten, setzt er sich ohne Weiteres hinweg. Nach S. 79 ist die Aenderung der freien Energie eines chemischen Prozesses nicht der elektromotorischen Kraft proportional; ohne jeden weiteren Beweis behauptet er S. 92, dass bei Ketten vom Typus des Daniellelementes die Kräfte in hohem Maasse vom Anion abhängen (vergl. oben S. 20 und 21) u. s. w.

Ueber den Sitz der Potentialdifferenzen in Tropfelektroden und im Kapillarelektrometer handelt eine Untersuchung von Stefan Meyer;[1] Verfasser steht auf dem Standpunkte der sog. chemischen Theorie, d. h. er sucht die stärksten Potentialsprünge dort, wo das Maximum der chemischen Wirkung ist. Die Potentialdifferenz Platin—Säure (d. h. Luftsauerstoff—Säure) hält er demgemäss für klein, während sie, mit Tropfelektroden bestimmt, zu 0,8 Volt sich ergiebt. Nach der Anschauung des Verfassers müsste offenbar auch Platin—Basis aus demselben Grunde sehr klein sein, und da ein Element Platin—Basis—Salz—Säure—Platin etwa 0,8 Volt besitzt, so müsste zwischen den chemisch indifferenten Flüssigkeiten diese hohe Spannung ihren Sitz haben, was weder den Anschauungen des Verfassers noch allen unseren sonstigen Kenntnissen entspricht. In ähnlicher Weise unterliegen die anderen Schluss-

1) Wien. Ber. Math.-nat. Klasse **105**. II (1896).

folgerungen, die sich hauptsächlich gegen die Benutzung der Tropfelektroden im Sinne der Helmholtz'schen Auffassung richten, gewissen Bedenken. — Sehr beachtenswerth ist jedoch die Beobachtung des Verfassers, wonach die Potentialdifferenz zwischen tropfendem und ruhendem Quecksilber um etwa 0,06 Volt grösser ist, wenn die Tropfelektrode in das ruhende Quecksilber tropft, als wenn es nicht der Fall ist. Verfasser betont mit Recht, dass dies eine wichtige Fehlerquelle für die Messungen mit Tropfelektroden ist. (Nach der Auffassung des Referenten dürfte sich dies dadurch erklären, dass dort, wo das austretende Quecksilber sich sammelt, Merkuroionen in Lösung gehen, vgl. das S. 19 erwähnte Referat.)

Ueber elektromotorische Kraft und Vertheilungsgleichgewicht handelt eine sehr ausführliche Arbeit von R. Luther.[1] Die theoretischen Erörterungen beschäftigen sich wesentlich mit der weiteren Behandlung des Gedankens, dass zwischen Lösungen in zwei verschiedenen Lösungsmitteln Potentialdifferenzen sich vorhersehen lassen, wenn man auf die Ionen die Vertheilungssätze anwendet; da Verfasser es unterlässt, so muss Referent betonen, dass dieser Gedanke und seine rechnerische Behandlung nicht neu ist. — Im Einzelnen ist hervorzuheben, dass Verfasser mit Hülfe kapillarelektrischer Versuche, also auf einem bekanntlich keineswegs einwandsfreien Wege, die Potentialdifferenzen zwischen Metall und alkoholischer Lösungen und zwischen wässerigen und alkoholischen Lösungen zu bestimmen sucht; er findet so, dass für gleiche Konzentrationen gelöster Salze die alkoholischen Lösungen stets positiver als die wässerigen sind; die Potentialdifferenzen können bis zwei Zehntel Volt betragen. Die Potentialdifferenzen Metall-Elektrolyt verschieben sich bei Ersatz des Wassers durch Alkohol stets nach der Zinkseite. — Zwei gleiche Elektroden, die in zwei im Vertheilungsgleichgewicht stehende Lösungsmittel tauchen, haben die Potentialdifferenz Null. Ueber letztere (gegenwärtig doch wohl ziemlich selbstverständliche) thermodynamische Folgerung entspinnt sich ein Prioritätsstreit zwischen Bucherer[2] und Luther.[3]

Eine nicht unwichtige Ergänzung seiner Theorie der Bleiakkumulatoren (dieses Jahrb. II S. 19) hat C. Liebenow[4] durch den Nachweis erbracht, dass in mit Bleioxyd gesättigter Kalilauge das Blei dem Strome entgegen, d. h. in Gestalt der Ionen $\overline{Pb}\overline{O}_2$ wandert.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **19.** 529—571 (1896).
2) ibid. **20.** 7.
3) ibid. **22.** 85.
4) Zeitschr. f. Elektrochemie II S. 653—655 (1896).

Zu dem gleichen Gegenstande bemerkt W. Loeb[1] in einer Notiz zur Theorie der Bleiakkumulatoren, dass es unter gewissen Versuchsbedingungen möglich ist, aus den Bleisalzen organischer Säuren gleichzeitig Bleisuperoxyd an der Anode und Blei an der Kathode zur Abscheidung zu bringen; die Reaktion geht unter gewissen Bedingungen völlig glatt ohne jede Gasentwicklung vor sich, die freie Säure bleibt in der Flüssigkeit zurück. Offenbar muss man eine hydrolytische Spaltung des Bleisalzes annehmen nach dem Schema z. B.

$$Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O = \overline{Pb}\overline{O}_2 + 2\overset{+}{H} + 2CH_3COOH.$$

Verfasser meint nun aber, dass gerade die Hälfte des Salzes elektrolytisch, die andere hydrolytisch dissociirt sein müsse, um obiges Verhalten zu erklären; es reicht jedoch offenbar aus anzunehmen, dass die obige Hydrolyse soweit geht, dass PbO_2-Ionen in nicht gar zu geringer Menge vorhanden sind, und dass andererseits die Hydrolyse nicht so vollständig ist, dass die Pb-Ionen völlig verschwinden. Man braucht ja auch z. B. nicht anzunehmen, um die quantitative Ausfällung des Kupfers aus Kupfersulfat zu erklären, dass das Kupfer völlig in Gestalt von Kupferionen in der Lösung vorhanden ist. Offenbar spricht die erwähnte wichtige Beobachtung des Verfassers sehr zu Gunsten der Auffassung von Liebenow.

Eine scheinbar wesentlich verschiedene Theorie der Bleisuperoxydbildung entwickelte Elbs[2] in einer gleichnamigen Notiz, welcher annimmt, dass bei der Elektrolyse des Bleiacetats an der Anode sich Bleitetraacetat bildet:

$$(CH_3COO)_2Pb + 2CH_3\overline{C}OO = Pb(CHCOO)_4,$$

das sich hierauf sekundär zu Bleisuperoxyd zersetzt im Sinne der Gleichung

$$(CH_3COO)_4Pb + 2H_2O = PbO_2 + 4(CH_3COOH).$$

Für den Akkumulator setzt Elbs entsprechend die Reaktionen an

$$PbSO_4 + \overline{S}\overline{O}_4 = Pb(SO_4)_2 \quad \text{und}$$

$$Pb(SO_4)_2 + 2(H_2O) = PbO_2 + 2H_2SO_4.$$

Der Unterschied zwischen den Auffassungen von Liebenow und von Elbs ist offenbar genau derselbe, wie z. B. derjenige der primären und sekundären Wasserzersetzung. Nun steht es gegenwärtig wohl fest, dass im Sinne der Le Blanc'schen Auffassung der primären Wasserzersetzung bei sehr geringen Stromdichten die Hydroxylionen aus verdünnter wässeriger Schwefelsäure primär heraustreten;

1) Zeitschr. f. Elektrochemie II S. 495—497 (1896).

2) ibid. III S. 70—71 (1896).

bei grösseren Stromdichten aber scheiden sich höchstwahrscheinlich auch die $\bar{SO}_4$- bez. $H\bar{SO}_4$-Ionen primär ab, um sekundär Sauerstoff zu liefern. Referent ist der Meinung, dass genau so die Sache beim Akkumulator liegt, dass also bei sehr kleinen Stromdichten im Sinne von Liebenow $\bar{Pb}\bar{O}_2$-Ionen an der Anode sich abscheiden und dass bei grösseren Stromdichten, auf die man in der Praxis ja angewiesen ist, im Sinne von Elbs Bleisuperoxyd sekundär — leider also mit Energieverlust, der sich im Ansteigen der Spannung zeigt und den Akkumulator zu einem irreversiblen Elemente macht — ausgefällt wird. Von diesem Standpunkte aus erscheinen beide besprochenen Theorien der Bleisuperoxydbildung wohl miteinander verträglich. — Dass die Auffassung von Elbs zur völligen Erklärung der Vorgänge im Bleiakkumulator nicht zureichend ist, sucht W. Loeb[1] nachzuweisen.

Ueber die Wirkung des Magnetismus auf die elektromotorische Kraft handelt eine Arbeit von A. H. Bucherer;[2] die Aenderung der Potentialdifferenz zwischen zwei in die gleiche Lösung tauchenden Eisenelektroden, von denen eine magnetisirt wird, lässt sich thermodynamisch berechnen, wie Duhem gezeigt hat. Man findet aber häufig erheblich grössere Wirkungen, als diese Rechnung giebt, was Verfasser auf sekundäre Konzentrationsänderungen bei der Auflösung des magnetisirten Eisens zurückführt; die im Augenblick der Magnetisirung erzeugten Stromstösse sind als Erschütterungsströme aufzufassen. — U. Lala und A. Fournier[3] theilen mit, dass die elektromotorische Kraft der Zelle Cu | H_2O | Fe durch Magnetisiren um etwa 5 % abnimmt.

Das Hallsche Phänomen in Flüssigkeiten suchte H. Bagard[4] nachzuweisen; er untersuchte Flüssigkeitssäulen von 1,6 mm Dicke, 53 mm Länge und 30 mm Breite von Kupfersulfat und Zinksulfat in verschiedenen Konzentrationen. Die Zuleitungselektroden bestanden aus Kupfer resp. Zink. Er bestimmte die Potentialdifferenz an zwei Stellen der Längsseiten des Elektrolyten vor und nach der Erregung eines homogenen magnetischen Kraftlinienfeldes senkrecht zu der Fläche 53×30 des Troges. Als Messinstrument diente ein Kapillarelektrometer. Er fand, im Gegensatz zu älteren Versuchen, eine ziemlich grosse Ablenkung der Aequipotentiallinie im gleichen

1) Zeitschr. f. Elektrochem. III. 100—101 (1896).
2) Wied. Ann. **58.** 564—578 (1896).
3) Compt. rend. **123.** 801—802 (1896).
4) Compt. rend. **122.** 77—79 (1896).

Sinne wie im Wismuth. Der Effekt wuchs nach Herstellung des Feldes zuerst stark, um (bei konzentrirteren Lösungen) nach 2 bis 3 Minuten einen konstanten Werth anzunehmen. Bei verdünnteren Lösungen war er stärker, wurde aber nicht völlig konstant. Ein weiteres Eingehen auf diese höchst auffallenden Ergebnisse möge bis zum Erscheinen der ausführlicheren Untersuchung vertagt werden.

In Experimentaluntersuchungen über den Ursprung der Berührungselektricität theilt C. Christiansen[1] Versuche über die Potentialdifferenzen mit, die sich in verschiedenen Gasen zwischen tropfendem Quecksilber oder Amalgamen und Kohleelektroden ausbilden. Z. B. gab Zinkamalgam in HCl ca. 1 Volt, in Sauerstoff etwa ebensoviel; wenn beide Gase gleichzeitig zugegen waren, sank die Potentialdifferenz auf einen kleinen Werth. Aufzählung weiterer Einzelheiten muss hier unterbleiben. — In einer Bemerkung hierzu weist K. Wesendonk[2] darauf hin, dass die sogen. Wasserfallelektricität bei diesen Versuchen mitspielen könne. Die Deutung derartiger Versuche erscheint ihm ziemlich komplizirt. — Einen ähnlichen Gegenstand hat ferner F. B. Kenrick[3] behandelt, der in einer Arbeit die Potentialsprünge zwischen Gasen und Flüssigkeiten nach einer von Bichat und Blondlot früher benutzten Methode die Potentialdifferenz zwischen tropfenden und langsam rieselnden Elektrolyten mit einem Elektrometer bestimmte. Verfasser findet die Bildungsgeschwindigkeit der elektrostatischen Doppelschichten meistens so gross, dass sie von der Bildungsgeschwindigkeit der Oberfläche unabhängig sind; nur Lösungen einzelner organischer Substanzen machen eine Ausnahme. Zusatz solcher Substanzen scheint viel grössere Potentialsprünge zu erzeugen, besonders wenn sie auch die Oberflächenspannung stark vermindern. Ob die Elektroden in Luft oder Leuchtgas oder Wasserstoff tropfen, scheint wenig Einfluss zu haben.

Ueber „aktivirte“ Metalle (Metallpaare) und die Verwendung des aktivirten Aluminiums zur Reduktion in neutraler Lösung handelt eine Untersuchung von Hans Wislicenus.[4]) Verfasser giebt nach einigen einleitenden Bemerkungen über die festen Lösungen (Legirungen u. s. w.) ein Eintheilungsprinzip der Metallkombinationen:

---

1) Wied. Ann. **56.** 644. **57.** 682 (1896); vgl. auch dieses Jahrb. I. p. 40.
2) ib. **58.** 411 (1896).
3) Zeitschr. f. physik. Chem. **19.** 625—656 (1896).
4) Journ. f. prakt. Chem. **54.** 18—65 (1896).

1. Metall„verbindungen“, sehr indifferent, Metalle chemisch verbunden.
2. Legirungen, wahre metallische Lösungen, ziemlich indifferent.
3. „Aktivirte Metalle“ (Metallpaare), sehr aktive Kontaktkombinationen.
4. Galvanische Elemente, Metalle durch Elektrolyte verbunden.

Von den Legirungen, die im Allgemeinen gegen chemische Reagentien recht indifferent sind, oft indifferenter, als die einzelnen Komponenten, werden die Metallverbindungen abgezweigt, in denen durch Austausch ihrer Affinitäten die Komponenten ihre chemische Aktivität eingebüsst haben. Z. B. hinterlassen Legirungen oft beim Behandeln mit Säuren solche Verbindungen als unangreifbare krystallinische Pulver. — Verfasser nennt aktivirte Metalle solche, die in unmittelbarer Berührung mit einem elektropositiveren Metall in eine Lösung tauchen, wodurch die Reaktionsfähigkeit dieser Kombination erheblich gesteigert werden soll, während in galvanischen Elementen die beiden Metalle durch eine Flüssigkeit getrennt sind.

Der Unterschied, den Verfasser so zwischen den aktivirten Metallen und den galvanischen Elementen statuiren will, wird man vom Standpunkte der bisherigen Anschauungen nicht zugeben können. Die Gründe, die Verfasser dafür angiebt, beruhen wohl auf Missverständnissen der allgemein angenommenen elektrochemischen Grundprinzipien. Verfasser nimmt z. B. an, dass in einem galvanischen Element die Potentialsprünge zwischen Metallen und Elektrolyten die treibenden Kräfte sind, während bei den aktivirten Metallen die Potentiale der Metalle wesentlich sein sollen. „Durch absolute Berührung eines in der Spannungsreihe linksstehenden Metalls mit einem möglichst entfernt stehenden zweiten Metall (z. B. Mg Au) wird ein System geschaffen, welches an seinen heterogenen Enden der Flüssigkeit gegenüber eine erhöhte Potentialdifferenz aufweist und durch Ausgleich der eigenen Potentiale leicht die Energiebewegung auslösen kann. Bringt man ein solches Metallpaar in Berührung mit Wasser, so setzt sich der Energiestrom — der nicht nothwendig mit dem elektrischen Strom identisch zu sein braucht — in Bewegung.“

Offenbar operirt hier der Verfasser mit willkürlichen, ad hoc gemachten Hypothesen; nach den bisherigen Anschauungen ist es völlig unverständlich, wie ein prinzipieller Unterschied darin bestehen soll, ob die Berührung zweier Metalle innerhalb oder ausserhalb der Flüssigkeit stattfindet. Dass z. B. ein Zinkstab viel lebhafter an-

gesäuertes Wasser zu zersetzen im Stande ist, wenn man einen Tropfen Platinchloridlösung hinzufügt, wird durch die bekannten zahlreichen Kreisströme völlig erklärt, die Einführung von neuen „Energieströmen“ ist durch die bisher bekannten Thatsachen jedenfalls nicht gerechtfertigt. — Es sei noch erwähnt, dass die Arbeit ausserdem zahlreiche prinzipielle Irrthümer enthält (z. B. „Quecksilber occludirt den Wasserstoff ca. 10^{14} weniger als Kupfer nach Ostwald allgem. Chem. 2a. 904“; „die elektrolytische Lösungstension eines Metalles wird enorm erhöht, wenn man es zu einer Anode in einer galvanischen Zelle macht,“ u. s. w.)

In einem speziellen Theile beschreibt Verfasser die Reduktionswirkungen des „aktivirten Aluminiums“, d. h. von Aluminium, das auf der Oberfläche Spuren von Quecksilber enthält. Da es für viele Zwecke wichtig ist, das Wasser möglichst auszuschliessen, so giebt Verfasser zur Herstellung des aktivirten Aluminiums die Vorschrift, eine durch Schütteln von $HgCl_2$-pulver mit abs. Alkohol bereitete Lösung auf das zehnfache zu verdünnen und damit das Aluminiumgries zu übergiessen; nach einigen Sekunden spült man mit absolutem Alkohol und Aether nach.

Ueber die Verwendbarkeit dieses Aluminiums macht Verfasser folgende Angaben: Es ist ausser zu Kondensationsreaktionen besonders gut und bequem zur Reduktion in neutraler Lösung zu verwenden und zwar für alle empfindlichen Substanzen, welche selbst neutralen Charakters sind. Demgemäss wurde es gut befunden zur Reduktion der Nitrokörper sowohl zu Aminen, als auch zu den empfindlichen Hydroxylaminen, zur Reduktion der Ketone im Allgemeinen, zur Reduktion der Ketonsäureester ohne Verseifung, der Diketone, der Säureamide resp. -anilide, zur Resubstitution der Halogene in empfindlichen Verbindungen, zur Hydrirung der Azogruppe. Dagegen ist es nicht geeignet zur Hydrirung aromatischer Kerne ohne Doppelbindung in offenen Kohlenstoffketten, zur Reduktion von Nitrilen und Verbindungen, die durch Al vertretbaren Wasserstoff besitzen.

Im Anschluss an vorstehende Arbeit seien einige Bemerkungen über das Aluminiumamalgam von V. Biernacki[1] erwähnt. Zur Herstellung eines für Reduktionswirkungen sehr brauchbaren Aluminiumamalgams taucht er wiederholt das mit einem Pol einer Batterie verbundene Al in Hg, welches mit dem anderen Pol verbunden ist. Die dabei auftretenden Funken erwärmen das

1) Wied. Ann. **59.** 664 (1896).

Al und bringen es zur Amalgamirung. Ein so behandelter Al-Draht zeigt in feuchter Luft sehr schnell die bekannten Thonerdebüschel. Verfasser empfiehlt den Versuch zu Vorlesungszwecken.

Polarisation und Elektrolyse.

Ueber die Polarisation bei Wechselstrom handelt eine Arbeit von M. Wien.[1] In einem Zweige der Brückenkombination befindet sich die Polarisationszelle mit dahinter geschalteter variabler Selbstinduktion; in den drei anderen Zweigen befinden sich induktionsfreie Widerstände. Als Stromquelle diente ein Induktorium, als Nullinstrument das optische Telephon. Wenn letzteres das Verschwinden des Wechselstroms anzeigt, so muss $w_1 w_4 = w_2 w_3$ und ferner die Polarisationskapazität $C = \frac{1}{n^2 p}$ sein ($n = \pi \times$ Schwingungszahl des Wechselstroms, die zwischen 64 und 535 variirt wurde, p Selbtsinduktion). Es wurde also zur Messung das von Kohlrausch zuerst benutzte Prinzip benutzt, das in der Kompensation der Polarisationskapazität durch Selbstinduktion besteht, dies Prinzip aber auf die Brückenkombination übertragen.

Die gefundenen Werthe der Polarisationskapazität hängen meistens, wie auch schon früher gefunden ist, im höchsten Maasse von Umständen ab, die man noch nicht völlig in der Gewalt hat, so dass die Absolutwerthe wenig Bedeutung besitzen. Sehr konstante Werthe liefert mit Kalomel überschüttetes Quecksilber. Meistens variirte die Polarisationskapazität mit der Stromdichte und mit der Schwingungszahl des benutzten Stromes, und zwar stieg sie in der Regel sowohl mit der Stromdichte wie mit der Schwingungszahl.

Sehr merkwürdig ist die Beobachtung, dass der Widerstand der Zelle, wie er nach obiger Methode gemessen wurde, stets mehr oder weniger grösser als der wahre (aus den Dimensionen berechnete) sich ergab, was sich in einer merklichen Phasenverschiebung zeigte; Verfasser weist darauf hin, dass eine freiwillige Depolarisation eine derartige Widerstandsvermehrung Δw bedingen würde und dass nach dieser Anschauung $n \cdot C \cdot \Delta w$ annähernd für eine gegebene Zelle konstant sein müsste, was die Versuche in der That bestätigen. (Vielleicht erklärt sich die Erscheinung mit daraus, dass an den Elektroden der Zellen höhere Spannungsdifferenzen auftreten, als dem Zersetzungspunkt entspricht; dann würde durch das Eintreten einer

---

1) Wied. Ann. 58. 37—72 (1896).

wirklichen Elektrolyse ein Energieverlust bedingt sein, der sich in einer scheinbaren Widerstandszunahme zeigen müsste. Der Ref.).

In einer daran sich anschliessenden kurzen Mittheilung weist F. Kohlrausch[1] darauf hin, dass die von Wien beobachtete Widerstandszunahme stets belanglos für die Anwendung der von ihm (Kohlrausch) angegebenen Methode der Widerstandsmessung von Elektrolyten ist, wenn man sich streng an die von ihm gegebenen Vorschriften hält, was M. Wien[2] im wesentlichen bestätigt, indem er durch eine Ueberschlagsrechnung findet, dass der Fehler bei Anwendung von nicht zu kleinen Elektroden in den extremsten Fällen 1,4 pro Mille betragen könnte.

Nach einer ähnlichen Methode wie Wien hat E. Ohrlich[3] die Polarisationskapacität von Quecksilberelektroden untersucht, nur dass er anstatt des Wien'schen optischen Telephons das Vibrationsgalvanometer von Rubens verwandte. Die Zahl der benutzten Stromwechsel betrug in der Regel 130. Seine Resultate stimmen mit denen Wiens überein; auch er fand das Auftreten einer Phasendifferenz, die er ebenfalls, wenigstens zum grössten Theil, auf die Depolarisation des Quecksilbers zurückzuführen sucht. Von den untersuchten Lösungen haben Chloride die grösste Kapacität; es folgen Nitrate, dann Sulfate. Seine Zahlen sind schwankend (offenbar weil Verfasser nicht für eine konstante Konzentration der Hg-Ionen an der Elektrode sorgt). — Verfasser hat ferner die Polarisationskapacität zweier gleich grosser Quecksilberelektroden untersucht, die bereits polarisirt sind. Bei den Messungen mit Chloriden stört die Kalomelbildung, bei Sulfaten und Nitraten wächst die Kapacität mit der Polarisation; wenn die polarisirende Kraft jedoch über 0,5 Volt steigt, so nimmt die Kapacität wieder ab. Die hier erhaltenen Resultate wären wohl übersichtlicher geworden, wenn Verfasser eine grosse Quecksilberelektrode mit einer kleinen kombinirt und den Einfluss kathodischer und anodischer Polarisationen gesondert untersucht hätte.

Von Arons[4] wurde die auffallende Erscheinung beobachtet, dass der Widerstand einer Zersetzungszelle für schwache Ströme nicht merklich wächst, wenn die Zelle durch eine eingeschaltete Membran (Zwischenleiter) in zwei Hälften getheilt wird. Mit zunehmender Dicke der Membran wächst der scheinbare Widerstand

1) Wied. Ann. **58.** 514—516 (1896).
2) Wied. Ann. **59.** 267—272 (1896).
3) Inaug.-Diss. Berlin 1896, 40 S.
4) Wied. Ann. **46.** 168 (1892).

der Zelle. Arons vermuthete, dass die an den beiden Seiten der Membran auftretende Wasserstoff- und Sauerstoffpolarisation sich durch sehr dünne Membranen auszugleichen im Stande ist, dass also die elektrolytisch ausgeschiedenen Gase sich gegenseitig depolarisiren. Von J. Daniell (dieses Jahrbuch I, S. 50) wurde die Erscheinung näher untersucht.

Gegen diese Auffassung opponirt H. Luggin[1] in einer Arbeit „Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmenbranen", indem er die Behauptung aufstellt, dass dünne Metallmenbranen Poren besitzen, und dass der Stromdurchgang durch diese erfolgt. Als Stütze seiner Anschauung führt Verfasser einige Messungen der Potentialdifferenzen der eingeschalteten Membran gegen den zu beiden Seiten befindlichen Elektrolyt an; er findet, dass der Strom nur die Potentialdifferenzen zwischen den Flüssigkeiten zu beiden Seiten der Membran bestimmt, nicht aber die Potentialdifferenzen Flüssigkeit-Membran, und erblickt darin den Beweis seiner Behauptung. — Zu einem gleichen Resultat gelangte unabhängig K. Ochs,[2] welcher die Polarisationen sehr dünner in den Stromkreis geschalteter Goldmembranen direkt mit Hülfe eines rotirenden Interruptors bestimmte; es zeigte sich, dass auch bei Benutzung sehr kleiner Stromstärken eine der Stromstärke proportionale Polarisation vorhanden war. Diese Untersuchung zeigte ferner, dass die Hoffnung, welche man auf die Beobachtung von Arons setzen konnte, eine Membran zu gewinnen, welche die Diffusion, nicht aber die Stromleitung verhindert, und welche die Lösung zahlreicher technischer elektrochemischer Probleme ermöglicht hätte, unerfüllt bleibt.

In einer Arbeit[3] „Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen" hält Arons an seiner Auffassung der Erscheinungen fest. Mit Berücksichtigung des Ausbreitungswiderstandes müsste auch bei der Annahme zahlreicher enger Poren der Widerstand der Membranen ziemlich gross werden; auch schliesst er aus Versuchen an fein durchlöcherten Glimmerblättern, dass die Ströme derartige Membranen sehr rasch zerstören würden. Ferner berechnet Arons aus den Versuchsergebnissen von Luggin die Potentialdifferenz zwischen den Flüssigkeitsschichten auf beiden Seiten der Goldblättchen und findet, dass sie mit der Stromstärke anfänglich langsam ansteigt, dann aber einen konstanten Werth von ca. 2,6 Volt behält, was er mit seiner Auffassung im Einklang findet, dass bei

1) Wied. Ann. **56.** 347 (1895).
2) Zeitschr. f. Elektrochem. **91.** 398 (1895).
3) Wied. Ann. **57.** 201—208 (1896).

geringen Stromdichten Depolarisation durch die Metallmembrane hindurch stattfindet, nicht aber bei höheren.

In einer Notiz „Zwei weitere Versuche über die Polarisation dünner Metallmembranen“ [1] sucht Luggin wiederum seine Auffassung zu stützen; die Goldmembranen von gleicher Dicke zeigen sehr verschiedene Durchlässigkeit für den Strom, was sich leicht erklärt, wenn man den Grund der Durchlässigkeit in einer Porosität der Metallmembrane erblickt, nicht aber, wenn man eine Depolarisation durch die Metallmembranen annimmt, welche doch nur von der Dicke der Membrane abhängt. Ferner findet Verfasser, dass der Widerstand der Goldmembranen mit der Leitfähigkeit der benutzten Schwefelsäurelösung abnimmt; dies ist eine selbstverständliche Konsequenz der Porentheorie, ist aber mit der Annahme einer Depolarisation durch das Goldblatt hindurch ganz unvereinbar, weil diese Depolarisation ja durch die Leitfähigkeit der Lösung nicht wesentlich beeinflusst werden kann.

In einer Erwiderung „Ueber die Deutung der Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen“ [2] will Arons keinen zwingenden Grund für die Annahme erblicken, dass der Strom, wenigstens bei sehr geringen Stromdichten, durch die Poren der Goldmembran seinen Weg nimmt. Er theilt neue Versuche mit, die an 0,001 mm dicker Platinfolie gewonnen sind, die unter dem Mikroskop betrachtet, sich völlig homogen erwies. Es zeigte sich nun in der That, dass bei hinreichend kleinen Stromdichten (bis zu etwa 10—20 Milliampère pro qcm) die Polarisation, die durch Einschalten des erwähnten Platinbleches in die Strombahn hervorgerufen war, merklich, bei sehr kleinen Stromdichten sogar sehr stark hinter derjenigen zurückblieb, die man bei Einschalten eines dicken Platinbleches beobachtete und 2—3 Volt betrug. (Durch diese Versuche scheint allerdings Arons den sicheren Beweis erbracht zu haben, dass eine Depolarisation durch 0,001 mm dickes Platinblech erfolgt, und zwar höchst wahrscheinlich in Folge der schon von Helmholtz und Root nachgewiesenen Diffusion elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoffs und Sauerstoffs durch die Metallplatte. Auf der anderen Seite aber scheinen die Versuche Luggins für Blattgoldmembranen die Porentheorie höchst wahrscheinlich zu machen. Ref.)

Im Anschluss an obige Arbeiten sei eine Arbeit von W. Loeb und H. Kauffmann [3] erwähnt: „Prinzip des Mittelleiters in der

1) Wied. Ann. **57.** 700—710 (1896).
2) Wied. Ann. **58.** 680—690 (1896).
3) Zeitschr. f. Elektrochem. **2.** 341—346 (1895), vgl. auch **2.** 402.

Elektrolyse“, die sich ebenfalls auf in eine elektrolytische Strombahn eingeschaltete Leiter bezieht. Die daselbst beschriebenen Versuche enthalten jedoch wohl kaum wesentlich Neues, waren vielmehr sämmtlich mit Leichtigkeit vorherzusehen. — Aehnliche Versuche beschrieben E. Andreoli[1] und Delvalez:[2] Ueber Nebenelektroden; vergl. ferner auch W. Loeb: Verwendung poröser Kohlencylinder bei elektrolytischen Versuchen[3] und besonders die theoretische Behandlung eines unpolarisirbaren kugelförmigen Mittelleiters von H. Kauffmann.[4]

Ueber die Polarisation und Depolarisation von sehr dünnen Metallstreifen, die als Elektroden dienten, theilen Grimaldi und Platanea[5] folgende Beobachtungen mit. Es wurden die Zeiten bestimmt, die zur Polarisation dünner Goldmembranen bis zu einem bestimmten Potential erforderlich waren, und mit den unter gleichen Umständen bestimmten Zeiten verglichen, die gleich grosse Goldbleche erforderten. Es zeigte sich, dass dünne Goldmembranen sich merklich schneller polarisirten und auch depolarisirten, als Goldblech; beispielsweise betrug bei einer Ladung in einem Stromkreis von 315 000 Ω während einer Zeit von 5 Sekunden die Kapacität einer Goldmembran 75, diejenige eines Goldbleches ca. 260 Mikrofarad. Die Autoren führen diese Erscheinung darauf zurück, dass die Goldmembranen weniger Ionen zu okkludiren im Stande sind als Goldblech. — Würde sich diese Auffassung bestätigen, so müsste man in der That schliessen, dass die okkludirten Gase relativ schnell auch in Goldelektroden (nicht nur Platinelektroden) einzudringen imstande sind, was offenbar zu Gunsten der Anschauung von Arons (s. o.) sprechen würde.

Experimentelle Untersuchungen über die Elektrolyse des Wassers theilt A. P. Sokolow[6] mit. Aufgabe des Verfassers ist es, die kleinste elektromotorische Kraft zu ermitteln, die zur Bildung von Knallgas aus mit H_2SO_4 angesäuertem H_2O erforderlich ist. Nach der Theorie von Helmholtz bringt jede E. M. K. eine H_2O-Zersetzung hervor, doch hängt der Druck des entwickelten Knallgases von der Grösse der angewandten E. M. K. (nach einer logarithmischen Formel) ab. Gewöhnlich nimmt man an, dass zur

1) Le génie civil 136 (1895).
2) L'industrie électrique 457 (1895).
3) Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 185—187.
4) Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 237—239.
5) Il nuovo Cim. IV. 149—159 (1896).
6) Wied. Ann. **58.** 209—248 (1896).

Entwicklung von Knallgas unter Atmosphärendruck 1,66 Volt erforderlich ist (nach der Kraft der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette sollte nur 1,07 Volt erforderlich sein. Der Ref.).

Dem Verfasser ist nun in der That durch eine sehr elegante Versuchsanordnung der Nachweis gelungen, dass bereits bei wenigen Hundertstel Volt eine Zersetzung stattfindet. In einem gut ausgepumpten und dann zugeschmolzenen Voltameter befinden sich den beiden Elektroden dicht gegenüber kleine Platinspitzen, die durch mit Glas überzogenen Platindraht gebildet werden. Eine dritte grosse Elektrode dient als Vergleichselektrode. Als nun die erwähnten beiden Elektroden z. B. mit 0,05 Volt polarisirt wurden, da zeigte es sich, dass auch die beiden gegenüberstehenden Spitzen nach einigen Stunden nahe gleich stark wie die beiden Hauptelektroden polarisirt wurden, und zwar zeigte (verglichen mit der Vergleichselektrode) die der Kathode gegenüber befindliche Spitze deutlich H_2-, die der Anode gegenüber befindliche deutlich O_2-Polarisation. Damit ist also in der That erwiesen, dass bereits bei der geringen angewandten Kraft Zersetzungsprodukte (O_2 und H_2) entstehen, die von den Elektroden hinweg diffundiren.

Der Verfasser sucht ferner den Druck des Knallgases zu bestimmen, der in einem ausgepumpten Voltameter durch eine E. M. K. von 1,07 Volt entwickelt wird. Es wurden Drucke bis zu mehreren Millimetern beobachtet, allein ein Endzustand wurde nicht erreicht, und der Referent vermisst den Nachweis, dass das entwickelte Gas wirklich Knallgas gewesen ist.

Schliesslich beschreibt der Verfasser folgenden, nicht uninteressanten Versuch. Eine kleine Spitzenelektrode wird einer grossen Platinplatte gegenübergestellt, und das Ganze befindet sich in einer Sauerstoffatmosphäre von variablem Druck. Es zeigt sich nun, dass an der Spitze, die als Kathode dient, Gasbläschen schon bei Kräften erheblich unter einem Volt auftreten und zwar bei um so niederen elektromotorischen Kräften, je kleiner der Druck des Sauerstoffs ist. Bei 700 mm beträgt die Kraft, die zur Erzeugung von Gasbläschen an der Kathode nöthig war, 0,830 Volt. Der Verfasser schliesst daher, dass der angenommene Werth von 1,66 Volt viel zu hoch ist. Dem Referent scheint obiges Resultat unvereinbar mit der wohlbegründeten Theorie der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette; es fehlt wohl noch der Nachweis, dass das entwickelte Gas wirklich reiner Wasserstoff gewesen ist, und nicht etwa vorwiegend Sauerstoff, der durch Zersetzung des an der Kathode entstehenden H_2O_2 gebildet werden könnte.

Die depolarisirende Wirkung des Sauerstoffs wurde von Th. Zettel:[1] Einige Versuche mit dem Luftelement, näher studirt. Als Elektrode war platinirtes Platin, allenfalls auch platinirtes Silber am brauchbarsten; Versuche, die Depolarisationsfähigkeit des Sauerstoffs durch Zusatz von sog. Sauerstoffüberträgern (Eisenvitriol, Chromsäure etc.) zu steigern, waren resultatlos.

Ueber die Bildung von Ammoniak bei der Elektrolyse der Salpetersäure theilt R. Ihle[2] einige Betrachtungen und Versuche mit; offenbar werden die Reduktionsvorgänge an der Kathode zunächst von der Stromdichte abhängen; dann aber von der Oxydationsfähigkeit der Salpetersäure, als deren Maass Verfasser die Geschwindigkeit ansieht, mit der sie Hydroxylionen abzuspalten vermag. Letztere hängt nun aber sowohl von der Konzentration wie auch von der Gegenwart salpetriger Säure ab, die in hohem Maasse beschleunigend auf das Oxydationsvermögen der Salpetersäure einwirkt (s. w. u.). Damit sich noch eine Spur NH_3 bildet, ist erforderlich für

HNO_3	Stromdichte
14,67 %	0,00159 $\frac{\text{Amp.}}{\text{qcm}}$
28,73 %	0,01122 „
43,38 %	0,05640 „
85,37 %	8,6000 „

Mit Erhöhung der Stromdichte wird die Ammoniakbildung, d. h. das Reduktionsvermögen des an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffs vermehrt, mit der Konzentration nimmt die Oxydationskraft der Salpetersäure zu. — In einer daran sich anschliessenden Arbeit „Ueber die katalytische Wirkung der salpetrigen Säure und das Potential der Salpetersäure“[3] untersucht Verfasser die elektromotorische Kraft geschlossener und offener Grove-Elemente; im geschlossenen Zustande hängt jene wesentlich mit von der Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure ab, und da letztere mit der Verdünnung der Säure stark abnimmt (s. o.), so erfolgt die Depolarisation bereits bei 35 %iger Salpetersäure so langsam, dass freier Wasserstoff auftritt, und das Grove-Element demgemäss zum Smee-Element wird. Nun wirkt nach schon seit langem bekannten Versuchen Zusatz von salpetriger Säure beschleunigend auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure ein, und demgemäss steigt die

1) Zeitschr. f. Elektrochem. III, 543—545 (1896).
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **19.** 572—576 (1896).
3) ib. **19.** 576—591 (1896).

elektromotorische Kraft einer mit verdünnter Salpetersäure beschickten arbeitenden Batterie durch Zusatz von Kaliumnitrit.

Keineswegs erhöht die Gegenwart von salpetriger Säure die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt. Im Gegentheil zeigen die Messungen an offenen Elementen, dass Gegenwart von salpetriger Säure die Kraft herabdrückt, und zwar wirkt Zusatz von Kaliumnitrit um so stärker in diesem Sinne, je weniger salpetrige Säure im Element vorhanden ist, d. h., der Einfluss ist eine logarithmische Funktion der Konzentration der salpetrigen Säure. Wegen der häufig sehr grossen Polarisirbarkeit von Ketten, die Oxydationsmittel als Depolarisatoren enthalten, muss man die Messungen elektrometrisch ausführen. — Die Potentialdifferenz einer 6 prozentigen Salpetersäure gegen Platin beträgt —1,23 Volt (die Potentialdifferenz Quecksilber | Chlorkalium —0,56 Volt gesetzt), bei einer Säure von 95 % — 1,52 Volt. Das Potential der salpetrigen Säure liegt erheblich niedriger, etwa bei —0,95 Volt.

In einer Arbeit über Konvektionsströme untersuchen F. Richarz und C. Lonnes[1] die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds, die bekanntlich an der Kathode bei Gegenwart gelösten Sauerstoffs nach der Gleichung

$$2H + O_2 = H_2O_2$$

stattfindet, bei Anwendung von Spannungen, die nicht zur Zersetzung des Wassers ausreichen, also kleiner als 1,5 Daniell sind. Die quantitative Bestimmung geschah durch Titration mit Permanganat, der Nachweis sehr geringer Mengen durch Titansäure. Aus Versuchen über die Haltbarkeit von H_2O_2-Lösungen schliessen Verfasser, dass die spontane Zersetzung bei verdünnten Lösungen zu vernachlässigen ist (es fehlt jedoch der Nachweis, dass diese Zersetzung auch an Platinelektroden ausbleibt). Es ergab sich, dass, unterhalb der elektromotorischen Kraft von „ein Daniell“ eine merkliche Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nicht stattfindet, obwohl in einem eingeschalteten Silbervoltameter merkliche Silbermengen abgeschieden wurden, also immerhin eine nachweisbare Bildung von H_2O_2 hätte stattfinden können. Bei Kräften von 1 Daniell dient, nachdem die Kathode mit Wasserstoff beladen ist, der weitaus grösste Theil des Stromes (bis zu 83 %) zur Wasserstoffsuperoxydbildung, nur ein geringer Theil des abgeschiedenen Wasserstoffs wird dann noch von den Elektroden okkludirt. — In alkalischen Lösungen konnten Verfasser erst bei Kräften von 2 Daniell nach Ansäuern der Lösung

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **20.** 155—158 (1896).

Wasserstoffsuperoxyd nachweisen. Sie nehmen an, dass sich bei diesen Versuchen durch die Elektrolyse Natriumsuperoxyd Na_2O_2 bilde; Gründe für diese wohl ziemlich willkürliche Annahme führen sie nicht an.

Verfasser meinen zur Annahme berechtigt zu sein, dass die bei 1 Daniell beginnende Bildung von H_2O_2 auch die Ursache des starken Anwachsens der Stromintensität bei Ueberschreitung dieser Kraft ist; es scheinen Verfassern die eingehenden Untersuchungen von Le Blanc und Smale unbekannt geblieben zu sein, wonach der wahre Minimalwerth der Wasserzersetzung gleich der elektromotorischen Kraft der Wasserstoff-Sauerstoffkette, nämlich 1,08 Volt zu setzen ist. Man kann also wohl die Versuche der Verfasser naheliegender so deuten, dass zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd die Stromdichte nicht gar zu gering sein muss.

Ueber das elektrolytische Silbersuperoxyd berichtet O. Šulc.[1] Es sind von verschiedenen Forschern sehr verschiedene Resultate erhalten worden bei der Untersuchung des Ag- und N-Gehaltes des bei der Elektrolyse von $AgNO_3$ an der Anode abgeschiedenen Silbersuperoxyds. Verfasser zeigt, dass bei gleichen Versuchsanordnungen sich leicht ein beständiges, gut krystallisirtes Individuum von konstanter Zusammensetzung erhalten lässt. Er berechnet aus seinen Analysen die Formel Ag_7NO_{11}. Erhitzt man schnell, so zersetzt sich das Superoxyd unter Entweichen von O, und erst bei beginnender Rothglut vollständig zu metallischem Silber. Die empirische Formel des ersten Zersetzungsproduktes berechnet sich zu Ag_7NO_6. Der entweichende O wurde gemessen und ergab übereinstimmende Resultate. Wenn man die erstere Formel verdoppelt und ein Atom Sauerstoff hinwegnimmt, erhält man eine Formel $Ag_{14}N_2O_{21}$, d. h. ein Silbersalz einer Uebersalpetersäure, die dem Heptoxyd entspricht: $(Ag_2O_2)N_2O_7$.

Die elektrolytische Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid hat R. Lorenz gemessen.[2] Reines aus Zn und HCl durch Abdampfen gewonnenes Zinkchlorid wurde in einer schwerschmelzbaren, schief gestellten und unten zugeschmolzenen Glasröhre zwischen 4 Kohlenstiften, von denen die oberen zwei, parallel geschaltet, die Anode, die beiden unteren, ebenfalls parallel, die Kathode bildeten, unter Erwärmen mit 1—2 Bunsenbrennern elektrolysirt. Das Cl entweicht nach oben, das geschmolzene Zn tropft von

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **12.** 89—92; 180—181 (1896).

2) ibid. **12.** 272 (1896).

den unteren Elektroden ab und sammelt sich unten in der Glasröhre. Das Bad liess sich schnell nach einander in drei verschiedene Stromkreise einschalten: 1. in eine 72-Volt-Leitung, welche die völlige Entwässerung des durch Erhitzen schwer zu entwässernden Salzes bewirken und das Salz von Verunreinigungen befreien sollte, indem zuerst die verunreinigenden Metalle abgeschieden werden, bevor $ZnCl_2$ sich zu zersetzen beginnt; 2. in den Stromkreis einer Thermosäule, von welcher durch Kurzschluss mit einem variablen Widerstand jede beliebige Spannung abgenommen werden konnte. Stromstärke i und Spannung e des Bades wurden gemessen; 3. in einen durch ein Induktorium erzeugten Wechselstromkreis, zur Messung des Widerstandes w nach der Kohlrausch'schen Methode. Es wurden drei Versuchsreihen mit nach und nach erhöhter Spannung gemacht. Vor jedem Versuch wurde längere Zeit mit der Starkstromleitung elektrolysirt; da beim dritten Mal sich der Widerstand nicht mehr änderte, auch an der Kathode keine Gasentwicklung mehr auftrat, wurde das Salz als völlig gereinigt betrachtet. Der Eintritt der Zersetzung wurde an dem Entweichen von Chlor und dem Auftreten von Metalltröpfchen an der Kathode konstatirt.

Die Zersetzungsspannung E berechnet sich nach der Formel: $E = e - iw$. In der ersten Versuchsreihe zeigte sich schon bei 0,85 Volt Klemmspannung Stromdurchgang, jedoch keine sichtbare Zersetzung. Der dritte Versuch ergab die Zersetzungsspannung zu 1,49—1,50 Volt, wie folgende Tabelle zeigt:

e Volt	i Amp.	w Widerst.	Bemerkung	E in Volt
0,85	0,00	1,7	keine Zersetzung	0,85
1,00	0,00	1,7	" "	1,00
1,25	0,04	1,7	schwache Zersetzung	1,18
1,50	0,04	1,7	" "	1,43
1,75	0,15	1,7	deutliche Zersetzung	1,49
2,00	0,30	1,7	" "	1,49
2,20	0,41	1,7	lebhafte Zersetzung	1,50

Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Metallhydroxyden auf elektrochemischem Wege theilt der gleiche Autor[1] mit. Die chemische Darstellung durch Fällung mit Alkalilaugen ist umständlich, weil man bei Metallen, deren Hydroxyde sich in der Lauge lösen, genau äquivalente Mengen anwenden muss, auch die etwa überschüssige Lauge sich schwer auswaschen lässt.

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **12.** 436—441 (1896).

Die bisher bekannte elektrochemische Methode, die Metallsalze zwischen Platinelektroden zu elektrolysiren, führt zu Arbeitsverlusten wegen der Diffusion des Anions, und es bilden sich Krusten an der Kathode. Ausserdem ist sie nur anwendbar bei Metallen, die sich nicht metallisch ausscheiden. Verfasser schlägt als allgemeine Methode die Elektrolyse eines Alkalisalzes zwischen einer Anode aus dem Metall, dessen Hydroxyd gewonnen werden soll, und einer Platinkathode vor. Da die zur Fällung des Hydroxyds nöthige Alkalilauge in der Flüssigkeit dem vom Anion gelösten Metall äquivalent gebildet wird, ist weder Ueberschuss noch Mangel an Reagenz vorhanden. Da das Hydroxyd sich in der Lösung bildet (nicht an den Elektroden), findet keine Krustenbildung statt. Die Niederschläge sind rein (reines Metall vorausgesetzt!) und leichter von dem Elektrolyten durch Auswaschen zu reinigen, als bei der chemischen Darstellung von der überschüssigen Lauge. Die Ausbeute ist nach Verfasser vollkommen. — Mg, Zn, Cd, Al, Pb geben die betreffenden Hydroxyde. Cu in KCl bildet $Cu_2(OH)_2$, in KNO_3 dagegen $Cu(OH)_2$, Ag in KNO_3 Ag_2O, Hg in KNO_3 Hg_2O, mit KCl keine Fällung. Tl überzieht sich mit einer schwarzen Schicht (Suboxyd?); es wird wenig Thalliumhydroxyd gefällt. Sn liefert in allen Salzen Orthozinnsäure, kein Hydrat. Sb und Bi gehen nicht in Lösung, sondern überziehen sich mit einer grauen Schicht (Oxychlorid?). Fe mit KCl oder K_2SO_4 bildet $Fe_2(OH)_6$, mit KNO_3 dagegen $Fe(OH)_2$, Ni in KNO_3 geht schwer in Lösung (Bildung von Superoxydschicht?), in KCl giebt es $Ni(OH)_2$.

Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Metallsulfiden auf elektrochemischem Wege beschreibt der gleiche Verfasser[1]; er benutzt als Kathode eine Schwefelkupferstange, als Anode das betreffende Metall in Alkalisalzlösung. Die Kathode wird umwickelt, um das Abfallen von CuS zu verhindern. Versuche sind mit Cu, Ag, Cd, Sn, Pb, Fe und Ni gelungen. Diese Methode würde dazu führen, den Schwefelwasserstoff in Laboratorien entbehrlich zu machen, wenn es gelänge, die Anionen an einer unlöslichen Anode zu binden.

Ueber die Elektrolyse der Salze und Basen neben Ammoniak haben S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch[2] gearbeitet. Bei der Elektrolyse von Alkalisalzen neben Ammoniak, die so verlaufen soll, dass das Kation Wasserstoff, das

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **12.** 442—443 (1896).

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29.** 2436—2438 (1896).

Anion durch Einwirkung auf das Ammoniak Stickstoff in Freiheit setzt, erhält man stets zu wenig Stickstoff im Verhältniss zum Wasserstoff. Um die Ursache dieses Fehlers klarzustellen, haben Verfasser Versuche im Hofmann'schen Dreischenkelrohr gemacht. Um die Bildung von Carbamid und anderen Verbindungen auf Kosten der Kohleanode zu vermeiden, wurde dieselbe durch eine Graphitelektrode ersetzt. Die Kathoden bildeten Platindrähte.

Elektrolyse von NaCl mit NH_4OH ergab 10% N zu wenig. In der Lösung wurde nach der Elektrolyse Hypochlorit und in der Elektrode Chlorstickstoff nachgewiesen. Nitrite, Nitrate und Chlorate waren nicht vorhanden. Verfasser vermuthen, dass das Hypochlorit direkt gebildet wird, wie auch durch Mischung von Chlorwasser und Ammoniak bekanntlich Hypochlorit entsteht. Wenn das Hypochlorit bei dieser Reaktion eine gewisse Konzentration erreicht hat, setzt es sich mit NH_3 zu Chlorstickstoff um, und dieses zersetzt sich mit NH_3 unter Bildung von N. Wieviel von dem Hypochlorit unzersetzt bleibt, hängt von der Temperatur und der Konzentration der Lösung ab. Bei niedrigerer Temperatur und NH_3-ärmerer Lösung ist die Menge grösser. Bei gewisser Konzentration und Temperatur, wo das Hypochlorit nicht mehr bestehen kann, muss also die Stickstoffabscheidung äquivalent sein. (Versuche bestätigen diese Voraussetzungen. Lösung $NaCl : NH_3 = 9 : 1$. Temperatur 100°.)

Bei Elektrolyse von KBr, KI, KFl in Gegenwart von NH_3 bildeten sich bezw. Hypobromid, Hypojodid und Jodstickstoff. Bromstickstoff, Fluorstickstoff und Hypofluorid waren nicht zu finden. Die nichtäquivalente N-Abscheidung bei der Elektrolyse von KFl muss also auf Reaktionen des Fluors mit der Elektrode beruhen. Bei der Elektrolyse von KOH und K_2SO_4 wurde der entwickelte Sauerstoff theils zur Bildung von N und Nitriten verbraucht, theils als O_2 abgeschieden. Ebenso bildeten sich bei der Elektrolyse von verdünnter NH_4OH-Lösung neben N die Nitrite. Als Beispiel solcher Wirkung von nascirendem Sauerstoff führen Verfasser die Elektrolyse von H_2SO_4 neben HCl an, wo nur Chlor in Freiheit gesetzt werde, was der oxydirenden Wirkung des O auf HCl zuzuschreiben sei. Der Grund dieser Erscheinung liegt aber wohl in Wirklichkeit darin, dass die Zersetzungsspannung des HCl (wenigstens bei höheren Konzentrationen) bedeutend kleiner ist als diejenige des H_2O.

Die Oxydation von Natriumsulfid und -hydrosulfid zu Sulfat durch Elektrolyse untersuchte Frank W. Durkee.[1] Der

1) Am. chem. Journ. **18.** 525—536; Chem. News **74.** 70—71 u. 80—81.

quantitative Nachweis, dass bei der Elektrolyse die Schwefelalkalien gänzlich in Sulfate umgewandelt werden, wurde vom Verfasser auf folgende Weise geführt. 50 ccm NaOH von bekannter Konzentration wurden mit H_2S übersättigt, mit 50 ccm derselben Natronlauge und 300 ccm H_2O gemischt. Diese Lösung wurde mit 3,1 Amp. 11 Stunden 35 Minuten analysirt, der gefällte Schwefel abfiltrirt und das Filtrat zu 1000 ccm verdünnt. Um NaHS zu untersuchen, wurden 100 ccm NaOH mit H_2S übersättigt, zu 400 ccm aufgefüllt, ebenfalls elektrolysirt, filtrirt und auf 1000 ccm verdünnt. Das gebildete Na_2SO_4 wurde gewogen und es zeigte sich, dass die gesammte ursprüngliche Natronlauge in beiden Fällen in Na_2SO_4 umgewandelt war, mit etwa 0,5 % Fehler. — Beim Beginn der Elektrolyse trat an der Kathode viel Wasserstoff, an der Anode fast kein Sauerstoff auf. Im weiteren Verlauf nahm die Lösung eine gelbe Färbung an (Polysulfide), und erst später bildete sich an der Anode weisses Schwefelpulver, welches zu Boden fiel. Als Vollendung der Reaktion wurde das Aufhören von Schwefelbildung und demgemässe starke Sauerstoffentwicklung angesehen.

Die wegen dieser Erscheinungen naheliegende Vermuthung, dass die chemischen Umsetzungen in bestimmten Phasen verlaufen, bewies Verfasser dadurch, dass er die Lösungen verschiedene Zeit lang elektrolysirte und dann auf Na_2SO_4, Na_2S, $Na_2S_2O_3$, NaOH und Polysulfide untersuchte. Folgende Tabelle veranschaulicht den Verlauf der Elektrolyse.

Lösung Nr.	1	2	3	4	5
Zeit (Minuten)	90	120	150	210	400
Ampère . . .	3,1	3,1	3,2	3	3,1
Na in Na_2SO_4 .	0,0251	0,0441	0,0563	0,0915	0,1604
Na in Na_2S .	0,1096	0,0806	0,0515	0,0354	—
Na in $Na_2S_2O_3$	0,0131	0,0158	0,0145	0,0086	0,0019
Na in NaOH .	0,0236	0,0320	0,0490	0,0367	0,0090
Summe:	0,1714	0,1725	0,1715	0,1722	0,1713
Na in Polysulf.	0,0208	0,0256	0,0415	0,0199	—

Da die Methode der Na_2S-Bestimmungen mit Zn nicht die Bestimmung der Polysulfide gestattete, wurden letztere in einer besonderen Lösung bestimmt.

Versuche mit Wechselstrom zeigten, dass die Umsetzung viel langsamer von statten ging, als bei Gleichstrom. 15 Ampèrestunden zerstörten etwa die Hälfte des angewandten Sulfids, und es scheint, dass bei längerer Elektrolyse die völlige Umsetzung zu Sulfat stattfindet. Ein längeres Elektrolysiren wurde dadurch unmöglich ge-

macht, dass die Platinelektroden sich in wägbaren Mengen auflösten. Nach 10 Ampèrestunden wurden schon in 100 ccm-Lösung 0,0216 g Platin gefunden, in Uebereinstimmung mit dem Gewichtsverlust der Elektroden.

Einige Versuche über die elektrolytische Auflösung von durch Bor, Phosphor, Arsen u. dergl. verunreinigten Eisenelektroden hat N. N. Warren[1] mitgetheilt.

Die Korrosionserscheinungen an Zinkplatten haben F. Mylius und R. Funk[2] untersucht. Bei Auflösung von Zink als Anode zeigt es sich oft, dass die Oberflächenschicht stehen bleibt und von wenigen durchbrochenen Stellen aus unterfressen wird. Verfasser kommen zu den folgenden Ergebnissen. Gegossene Zn- und Cd-Anoden erfahren eine Korrosion, so dass die Oberflächenschicht stehen bleibt; da nach vorherigem Waschen mit Alkohol die Erscheinung ausbleibt, meinen Verfasser dieselbe dem Einfluss anhaftender Oele zuschreiben zu können. Gewalzte Metallbleche zeigen dieselbe Korrosion, auch nach Waschen mit Alkohol. Für bleihaltiges Zn wird die Korrosionsfähigkeit durch plötzliche Abkühlung bei dem Guss und ebenso durch mechanische Bearbeitung wesentlich gehemmt. Der letztere Einfluss kann zur Bildung unterfressener Oberflächenschichten führen. Für reines Zink hat die mechanische Bearbeitung keinen Einfluss.

In einer Notiz über Ladung von Akkumulatoren mit Wechselstrom von Pollack[3] wurde in der Sitzung der elektrochemischen Gesellschaft 1895 darauf hingewiesen, dass sich bei Anwendung von intermittirendem Strom bei Elektrolyse von Metallsalzen das Metall besser und nicht so leicht schwammig ausscheide, als bei kontinuirlichem Strom. Dieselbe Thatsache wurde von A. Coehn beobachtet.[4] In einer Notiz: Metallfällung durch Wechselstrom veröffentlicht B. Rösing[5] einige Beobachtungen, wonach bei Anwendung von unsymmetrischem Wechselstrom (etwa 1:10) bei der Analyse von Zink- resp. Kupfersulfat zwischen Elektroden aus demselben Metall, das Metall ungleich besser haftend und weniger schwammig ausfiel als bei Anwendung von Gleichstrom, ohne dass die Ausbeute allzusehr verringert wurde.

---

1) Chem. News **73.** 37 (1896).
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **13.** 151—156 (1896).
3) Zeitschr. f. Elektrochem. II. **7.** 133—137 (1895).
4) ibid. II. 215 (1895).
5) ibid. II. 550—552 (1896).

Die elektrische Endosmose von Gerbsäurelösungen durch thierische Häute hat F. Roever[1] untersucht, indem er die Menge Gerbsäurelösung bestimmte, welche der Strom durch thierische Häute hindurchtreibt. Als Gerbsäurelösung diente 0,2—0,5 prozentige Lösung von Quebracho-Extrakt in reinem Wasser. Verfasser findet, dass solche Lösungen durch hydrostatischen Druck nur wenig, vom Strom dagegen in erheblicher Menge durch thierische Häute gepresst werden, und zwar wandert die Flüssigkeit in der Richtung des Stromes. Anfänglich ist die Wirkung der angewandten Spannung der Batterie proportional, nach einiger Zeit nimmt sie ab, wächst aber wiederum beim Kommutiren des Stromes. Es ist daher nützlich, die Stromrichtung in kurzen Zwischenräumen, etwa alle Minuten, zu kommutiren.

Elektrochemische Messkunde.

Von A. Wilke[2] ging der letztjährigen Jahresversammlung der Elektrochemischen Gesellschaft in Stuttgart die Anregung zu, für die Festlegung und allgemeine Annahme besonders benannter Maasseinheiten der wichtigsten elektrochemischen Grössen die erforderlichen Schritte zu thun, wobei er besonders auf die grosse Verschiedenartigkeit hinwies, die man in der Litteratur bei der Angabe der Stromdichte findet. Einer von der Jahresversammlung eingesetzten Kommission wurden die erforderlichen Vorarbeiten übertragen. — Auf der gleichen Jahresversammlung gab W. Nernst[3] eine kurze Uebersicht über einige in dem von ihm geleiteten Institut ausgearbeitete Messmethoden, über die bei Besprechung der betreffenden Arbeiten referirt werden wird.

Eine neue Methode der Galvanometerablesung theilt C. B. Rice[4] mit. Der Magnet (Fig. 1) besteht aus einer polirten Stahlscheibe, welche zugleich als Spiegel benutzt wird, von 1 cm Durchmesser, und ist an einem Kokon aufgehängt. Er schwingt zwischen 2 Rollen von etwa 6 Ω Widerstand, 36 Windungen und 2,5 cm

---

1) Wied. Ann. 57. 397—400 (1896).
2) Zeitschr. f. Elektrochem. III. 40 (1896).
3) ibid. 52—54 (1896).
4) Am. Journ. of science IV. (II.) 276—278 (1896).

äusserem Durchmesser. Die das Ganze bedeckenden Kupferscheiben sind mit Glasfenstern *G* versehen, ebenso wie der Spiegel in der Mitte ein Loch von etwa 1,4 mm hat (*C*), welche gestatten, durch das System hindurch zu sehen. Das Ganze ist auf einer Schiene montirt, auf welcher zwei Schlitten verschoben werden können. Schlitten *a* ist eine weisse Scheibe, mit einem kleinen scharf markirten schwarzen Punkt. Schlitten B trägt eine kurze Skala und die Linse *L*. Von der Linse aus sieht man durch das Loch im Spiegel den schwarzen Punkt in *a*, andererseits im Spiegel die Skala. Die Schlitten werden so eingestellt, das beide Bilder gleiche Entfernung von der Linse haben, und es wird so erreicht, dass wegen der kleinen Dimensionen des Ganzen (die Schiene ist etwa 15—20 cm lang) die in den Glasfenstern etwa entstehenden Bilder völlig verschwinden. Die Höhe wird so eingestellt, dass das Bild der Skala gerade über dem Loch im Spiegel, und somit über dem markirten, das Fadenkreuz ersetzenden Punkt liegt. Das Galvanometer ist billig, leicht handlich und hat nach Angabe des Verfassers eine Empfindlichkeit von 10^{-5} A., eine für die meisten elektrochemischen Arbeiten genügende Empfindlichkeit. Die Dämpfung ist durch einen zwischen den Rollen liegenden Kupferbügel erreicht. Statt des Scheibenmagnets kann man einen mit kleinen Magneten beklebten Silberspiegel anwenden.

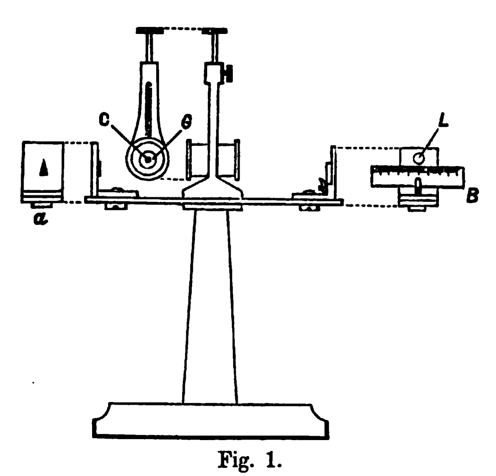


Fig. 1.

Zur Untersuchung von Normalelementen, dieser wichtigsten elektrochemischen Normalen, liegt zunächst eine Arbeit von K. Kahle[1] vor, die eine in der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführte absolute Messung der Spannung des Clark-Elements enthält; es wurde ein nach Angaben von Helmholtz konstruirtes absolutes Elektrodynamometer benutzt, bei welchem das Drehungsmoment zwischen zwei aufeinander senkrechten Spulen durch dasjenige eines Gewichtes bestimmt wurde. Verfasser giebt eine genaue Beschreibung

1) Wied. Ann. **59.** 532—574 (1896).

des Instrumentes und Berechnung der Konstanten durch Vergleich der festen Spule mit einer Normalspule, deren elektrodynamische Wirkung aus den Dimensionen berechnet ist. Zum Schluss beschreibt Verfasser eine Messung der E. M. K. des H förmigen Clark-Elementes:

$$e_0 = 1{,}4488 \text{ absolute (nicht legale) Volt.}$$
$$e_{15} = 1{,}4322 \quad \text{"} \quad \text{"} \quad \text{"} \quad \text{"}$$

Ebenfalls in der Reichsanstalt wurde das Cadmium-Normalelement („Westonelement") von W. Jäger und R. Wachsmuth[1] eingehend geprüft. Die untersuchten Elemente hatten die Rayleigh'sche H-Form. Die Art der Zusammensetzung illustrirt beistehende Fig. 2.

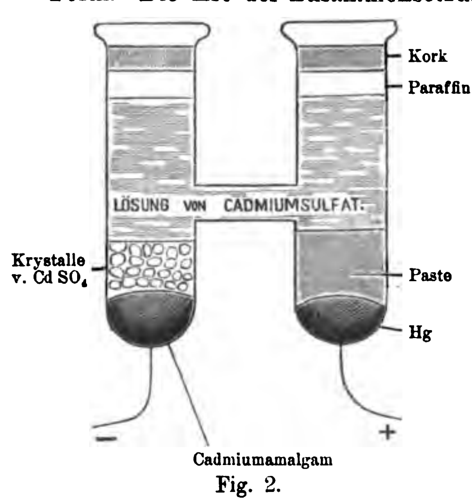


Fig. 2.

Das Cadmiumamalgam enthielt 1 Gewichtstheil Cadmium und 6 Theile Quecksilber. Die Paste ist aus Hg_2SO_4, Krystallen und einer konzentrirten Lösung $CdSO_4$, und Quecksilber zusammengerieben. Der Vergleich der Elemente mit den von Kahle mit Hülfe des Helmholtzschen Elektrodynamometers gemessenen Clark-Elementen (s. o.) ergab im Mittel eine E. M. K. von 1,019 internationalen Volt bei 20° C. Zum Vergleich wurden die Elemente gegeneinander geschaltet und die Differenz ihrer E. M. K. durch Kompensation gegen ein bekanntes Potentialgefälle gemessen. — Der Temperaturkoeffizient ist sehr klein und berechnet sich die E. M. K. bei t^0 aus der Formel

$$E_t = E_{20} - 3{,}8 \times 10^{-5}(t-20) - 0{,}065 \times 10^{-5}(t-20)^2.$$

Der Temperaturkoeffizient ist etwa 20 mal kleiner als der des Clark, so dass mehrere Grade Temperaturunterschied nur $^1/_{100}$ Proz. Veränderung hervorbringen. Die Elemente kommen auch nach starken Temperaturänderungen sehr bald auf ihren normalen Werth zurück. Das Cd und $CdSO_4$ des Handels weisen Verunreinigungen auf, deren Einfluss auf die E. M. K. des Elements nur sehr gering ist. Dasselbe lässt sich also leicht reproduziren. Für die Herstellung des Hg_2SO_4 sind die Vorschriften für das Clark-Element anzuwenden.

1) Wied. Ann. **59.** 575—591 (1896).

Versuche mit dem Element Cd | $CdCl_2$ | Hg_2Cl_2 | Hg zeigten einen Temperaturkoeffizient von der Grössenordnung 0,0001 Volt/Grad (E. M. K. = ca. $^2/_3$ Volt).

Ueber die Konstanz des Sulfat-Elementes haben Verfasser zwei Jahre lang Versuche angestellt und gefunden, dass dieselbe der des Clark-Elementes nicht nachsteht. Auch durch Versendung zweier Elemente auf weitere Strecken mit der Post, wobei das eine so aufgestellt war, dass es umfallen musste, litten die Elemente nicht.

Die Veränderung der elektromotorischen Kraft des Clark-Elementes mit der Temperatur wurde eingehend von W. E. Ayrton und W. R. Cooper[1] untersucht; der Temperaturkoeffizient ergiebt sich verschieden für zu- und abnehmende Temperaturen und hängt sogar von der Geschwindigkeit der Temperaturänderung ab. (Die Erscheinung findet bekanntlich ihren Grund darin, dass das Löslichkeitsgleichgewicht des depolarisirenden Merkurosulfats sich nur allmählich herstellt.) Verfasser geben zahlreiche Kurven ihrer Versuchsresultate und halten es nicht für möglich, dem Temperatureinfluss bis auf Zehntausendstel Volt Rechnung zu tragen.

Der Temperaturkoeffizient von Hibbert's Ein-Volt-Normalelement wurde durch eingehende Untersuchungen von

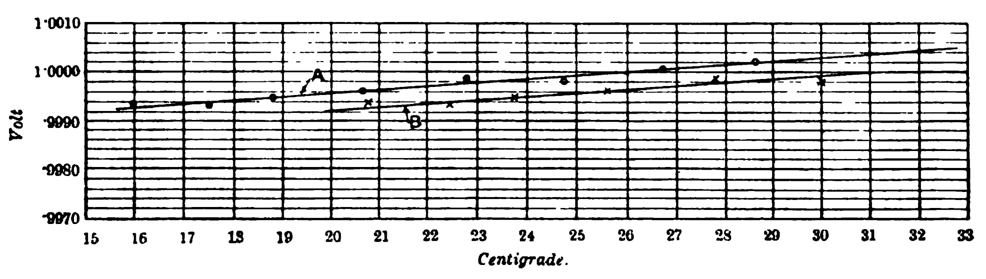


Fig. 3.

Fischer[2] auf das Genaueste als aussergewöhnlich niedrig festgestellt. (Das Element besteht aus Zink, Zinkchlorid, Kalomel, Quecksilber; es ist übrigens bereits von Helmholtz viel benutzt worden und von Ostwald bereits 1887 als Ein-Volt-Element vorgeschlagen worden.) Kurve *A* und *B* in Fig. 3 enthält die bei zwei verschiedenen Versuchsanordnungen erhaltenen Resultate. Die Veränderungen der elektromotorischen Kraft des Elementes betrugen, wie man sieht, weniger als 0,0001 Volt per Grad. Berücksichtigt man nur die meist in Betracht kommenden Temperaturen von 16—31° C., so kamen hier auf

1) Electrician 303—312 (1897).

2) Electrician **38.** 177 (1896); vgl. auch Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 124 (1896).

15 Grade 0,0011 Volt, also auf 1° nur 0,0000733 Volt, d. h. weniger als 0,01 % Schwankung. Es würde demnach eine doch gewiss aussergewöhnliche Temperaturschwankung von 10° C. die Genauigkeit der Messung um kaum 0,1 % beeinflussen.

Betreffs neuer Methoden zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft sei auf eine Notiz von F. Dolezalek und W. Nernst[1] hingewiesen, in der eine neue Form des Quadrantenelektrometers beschrieben wurde. Das Prinzip des Instruments besteht darin, dass eine kleine, aber sehr wirksame Zambonische Säule an einem Quarzfaden aufgehängt wird, und als Elektrometernadel dient. Die Empfindlichkeit dieses Instrumentes übertrifft die der bisherigen Elektrometer sehr weit, sie betrug bei 2 m Skalenabstand ca. 100 mm commutirten Ausschlag für 0,01 Volt. Eine eingehende Beschreibung des Elektrometers ist im Märzheft der Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1897 erschienen.

Eine Methode zur Messung der elektromotorischen Kraft von Elementen beschreibt D. Negreano,[2] die jedoch kaum gegenüber der üblichen Kompensationsmethode irgend einen Vortheil bietet.

In einem Beitrag zur Elektrolyse macht R. Pauli[3] darauf aufmerksam, dass durch Anschalten eines Spannungsmessers an einen elektrolytischen Trog die Spannung des letzteren nur dann ungeändert bleibt, wenn der Spannungsmesser sehr grossen Widerstand besitzt. Man kann diese Störung vermeiden, wenn man dem Trog stets soviel Widerstand parallel schaltet, als der Spannungsmesser besitzt, und bei der Messung anstatt dieses Widerstandes den Spannungsmesser einschaltet.

Einen Spannungsregulator für Thermosäulen hat H. Danneel[4] beschrieben. Das Prinzip des Regulators beruht darauf, dass durch ein Solenoid ein Magnetstab bewegt, und dadurch die Gaszufuhr bei wachsender Stromstärke verringert wird.

Eine Messvorrichtung von R. Hopfel (D. R. P. Nr. 88649 vom 8. Dezember 1895) soll die Zeit des Abfalls der elektromotorischen Kraft einer Akkumulatorenbatterie am Ende der Entladung sowie die Zeit des Anwachsens derselben am Ende der Ladung ohne Rücksicht auf die jeweilige Stromstärke dadurch bestimmen, dass bei der Messung die das Instrument durchlaufenden Ströme in solcher Weise auf eine Magnetnadel einwirken, dass der Einfluss der Stromstärke auf die Klemmspannung eliminirt wird.

---

1) Zeitschr. f. Elektrochem. III. 1—3 (1896), vgl. auch Zeitschr. f. Instrumentenkunde, März 1897.

2) Eclair. élect. 1896. 329.

3) Elektrochem. Zeitschr. III. 1—5 (1896).

4) Zeitschr. f. Elektrochem. III. 81—82 (1896).

Bekanntlich genügt es im Allgemeinen, das Ende der Entladung einer Akkumulatorenbatterie durch Messung der Klemmspannung zu bestimmen, so lange die Stromstärken nicht allzusehr schwanken. Dieses Mittel versagt aber den Dienst, sobald sehr grosse, variable Stromstärken in Betracht kommen, da die Klemmspannung in Folge des inneren Widerstandes und der gleichzeitig durch den Strom hervorgerufenen Polarisation viel zu bedeutende Aenderungen erfährt, um aus derselben allein auf den Ladezustand schliessen zu können.

Eine Reihe von Versuchen an Sekundärelementen hat nämlich gezeigt, dass einmal der innere Widerstand sich in einem Bleisammler, so lange nicht eine bedeutende Entwicklung von Gasblasen an den Elektroden stattfindet, relativ wenig ändert, und ferner, dass man die Polarisation im Allgemeinen der Stromstärke sehr nahe proportional setzen darf, so lange der Sammler nicht vollständig geladen oder entladen ist.

Ist e_0 diejenige elektromotorische Kraft, welche ein solches Element haben würde, wenn es im gleichen Ladungszustande längere Zeit hindurch weder Strom empfangen noch abgegeben hätte, ist gleichzeitig W der innere Widerstand und p die Polarisation, so ergiebt sich die Klemmspannung k aus der Gleichung

$$k = e_0 + i \cdot w + p,$$

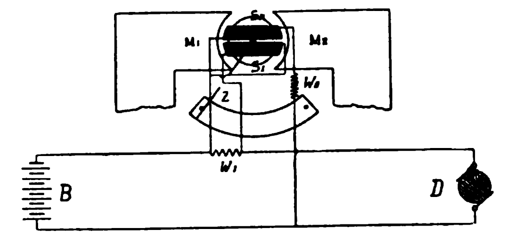


Fig. 4.

wobei i und p als positiv gelten, wenn i die Richtung des Ladestromes besitzt. Setzt man ferner $p = i \cdot f(t)$, worin $f(t)$ irgend eine Funktion der Zeit bedeutet, welche sich zwar unmittelbar nach einer Aenderung der Stromstärke schnell ändert, jedoch jedesmal nach wenigen Sekunden wieder sehr nahe denselben konstanten Werth c_p annimmt, so gilt mit Ausnahme sehr kurzer Zeiten unmittelbar nach der Stromänderung die Gleichung

$$k = e_0 + i(w + c_p)$$
$$e_0 = k - i(w + c_p).$$

Nach dieser Gleichung lässt sich die Grösse e_0 durch die folgende Einrichtung jederzeit ermitteln. M_I und M_{II} in Fig. 4 seien die Magnetpole etwa eines Westonvoltmeters. Die Spule desselben besitze eine doppelte Wickelung S_I und S_{II}. B ist die Batterie, D die Dynamo, von welcher dieselbe geladen wird, oder der Motor,

welchen die Batterie speist. W_I ist ein kleiner, in die Hauptleitung eingefügter Widerstand, von dessen Enden die zur Spule S_I führenden Drähte abgezweigt sind, während W_{II} einen grossen, vor S_{II} vorgeschalteten Widerstand bedeutet. W_I wird so bemessen, dass der Zeiger Z beim Durchgang beliebiger Ströme durch den Stromkreis BW_IDB die einer Spannung von ca. 2 Volt pro Element entsprechende Stellung nach jeder Stromänderung sehr schnell immer wieder einnimmt. Nach den vom Erfinder angestellten Versuchen erreicht derselbe diese feste Stellung nach etwa 2 Sekunden stets fast vollständig, so dass für die Praxis von den Schwankungen derselben völlig abgesehen werden kann. Gegen Schluss der Entladung nimmt jedoch c_p schnell einen relativ grossen Werth an, ebenso addirt sich am Schluss der Ladung zur Zeit der Gasentwicklung zu der gewöhnlichen Polarisation die Gaspolarisation, so dass der Zeiger zu dieser Zeit schnell zu fallen bezw. zu steigen beginnt. Besonders auffallend ist der Anstieg bei der Ladung. Derselbe beträgt, gleichgültig, ob die Stromstärke die dreifache oder nur ein Zehntel des gebräuchlichen Ladestromes ist, ca. $^1/_2$ Volt; und zwar wird dieser Betrag in wenigen Minuten erreicht, so dass der Augenblick der vollständigen Ladung sehr scharf beobachtet werden kann. Anstatt der zweiten Spule aus dünnem Draht kann natürlich auch eine solche aus dickem Draht bei geeigneten Voltmetern gewählt werden, welche dann der volle Hauptstrom durchfliessen würde.

Die beschriebene Einrichtung besteht demnach in der Verwendung eines nach Art der Differentialgalvanometer mit doppeltem Stromkreis gebauten Instrumentes, dessen eine Spule wie die Spule eines Voltmessers unter Verwendung eines entsprechenden Vorschaltwiderstandes direkt mit den Endpolklemmen der Batterie verbunden wird, während die andere Spule (wie zur Messung der Stromstärke) parallel zu einem Widerstande im Hauptstromkreis geschaltet wird.

Die letzte Spule muss so an den betreffenden Widerstand angeschlossen sein, dass sie in gleichem Sinne vom Strom durchflossen wird wie die andere Spule, sobald ein Entladestrom die Hauptstromleitung durchfliesst.

Der Einfluss beider Spulen auf den Zeiger summirt sich in diesem Falle. Es ist dies erforderlich, da die Klemmspannung hier kleiner ist als die E. M. K.

Durchläuft bei derselben Schaltung die Hauptstromleitung ein Ladestrom, so ist die Stromrichtung in den Spulen die entgegengesetzte und der Einfluss der mit den Klemmen der Batterie verbundenen Spule auf den Zeiger wird durch denjenigen der zweiten

geschwächt. Es ist dies erforderlich, da die Klemmspannung in diesem Falle grösser ist als die zu messende E. M. K.

Bei Anwendung dieser Messmethode zeigt der Zeiger durch plötzliches Steigen oder Fallen die Vollendung der Ladung oder Entladung der Batterie an, während er in der übrigen Zeit ohne Rücksicht auf den Strom im Hauptstromkreis eine nahezu konstante Stellung innehält.

Ueber das Kapillarelektrometer in Theorie und Praxis hat G. J. Burch[1] eine eingehende Studie veröffentlicht. Leider scheint dem Verfasser die umfangreiche Litteratur über diesen Gegenstand völlig unbekannt geblieben zu sein. Denn er bemerkt, dass „dieses so leicht anzufertigende und so empfindliche Instrument nahe 20 Jahre praktisch unbekannt geblieben sei, den Physiologen ausgenommen“. Davon abgesehen muss anerkannt werden, dass man es hier mit einer sehr umsichtigen Ausarbeitung dieses Messinstruments zu thun hat, welche die höchste Beachtung verdient. Verfasser beschreibt ausführlich die Anfertigung von Instrumenten sowohl zur direkten Ablesung wie zur Projektion. Eine Empfindlichkeit bis zu $^1/_{30000}$ Volt ist leicht zu erhalten. Er giebt eingehende Angaben über die Kapacität — sie betrug bei seinen Instrumenten 0,1 — 30 Mikrofarad (0,5 — 2 Mikrofarad giebt die besten Resultate) — und den Stromverbrauch. Da das Kapillarelektrometer sich äusserst schnell und dabei aperiodisch einstellt, so hat Verfasser — und dies ist das wesentlich Neue seiner Untersuchungen — ein Verfahren ausgearbeitet, die Einstellungen des Miniskus photographisch zu verfolgen. Das vergrösserte Bild des Miniskus wird auf einen engen vertikalen Spalt projicirt, hinter welchem mit Hülfe eines Pendelapparats eine photographische Platte mit gleichförmiger Geschwindigkeit verschoben wird; die zeitliche Einstellung des Miniskus erscheint als ein Schattenband auf der Platte. Die Einzelheiten des Verfahrens können hier nicht beschrieben werden. Verfasser theilt zahlreiche Photographien mit. Besonders interessant ist der von ihm geführte Nachweis, dass auch der Verlauf sehr schneller Wechselströme auf diese Weise bequem sichtbar gemacht werden kann; einige Aufnahmen sind mit Hülfe der in einem Mikrophon inducirten Ströme ausgeführt, und geben für verschiedene Silben höchst charakteristische Kurven.

Eine Methode, grosse Widerstände und die Kapacität des Kapillarelektrometers zu bestimmen, theilt N. Kasankin[2]

---

1) Electrician 380—382, 401—403, 435—437, 472—473, 514—517, 532—535 (1896).

2) Journ. d. Russ. Physiko-Chem. Gesellsch. **28.** 15 (1896), Physik. Abth.

mit; zur Ladung des Lippmann'schen Kapillarelektrometers bis zu einer gewisser Potentialdifferenz ist bei gewissen Verhältnissen eine noch messbare Zeit nöthig. Sei die Stärke des ladenden Stromes bei Beginn der Ladung i_0, seine elektromotorische Kraft e, so ist $i_0 = \frac{e}{x}$, wo x der Widerstand des Zweiges mit Elektrometer ist; wenn aber das Elektrometer bis zur Potentialdifferenz e' geladen ist, so ist die Stromstärke $i' = \frac{e - e'}{x}$. Der Verfasser nimmt an, dass die Stromstärke für kleine Potentialdifferenzen sich proportional der Zeit ändert, und wenn die mittlere Stromstärke $i_{\text{mittel}} = \frac{2e - e'}{2x}$ ist, so ist die Menge der Elektricität q, die zur Ladung des Elektrometers nöthig ist, $q = \left(\frac{2e - e'}{2x}\right) t$, wo t die Dauer der Ladung ist; folglich ist die Kapacität des Elektrometers $c = \frac{q}{e'}$. Diese Gleichungen geben die Möglichkeit, die Kapacität des Elektrometers, und auch aus dem Vergleich der zur Ladung verbrauchten Zeiten unbekannte Widerstände zu bestimmen. Bei der Bestimmung der Zeiten, die zur Ladung bis zur gewissen Potentialdifferenz nöthig sind, sind die Schwankungen dort am grössten, wo die Differenz zwischen e und e' ziemlich gross ist. Was die Proportionalität zwischen den zur Ladung verbrauchten Zeiten und den Widerständen des Zweiges mit Elektrometer anlangt, so stimmen die experimentellen Ergebnisse des Verfassers mit seiner Hypothese ziemlich überein. Zum Beispiel war das Verhältniss der Zeiten

$$\frac{t_2}{t_1} = 1{,}06;\ 1{,}115;\ 1{,}18;\ 1{,}10;\ \text{Mittel } 1{,}12,$$

und dasjenige der Widerstände

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{14{,}1 \cdot 10^6 \text{ Ohm}}{12{,}7 \cdot 10^6 \text{ Ohm}} = 1{,}111.$$

Eine Methode zur Bestimmung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen beschreiben W. Nernst und E. Haagn.[1] Die 4 Zweige einer Wheatstone'schen Brücke (Fig. 5) werden gebildet durch 2 Kondensatoren A und B, durch einen variablen Widerstand W und durch das zu untersuchende Element oder den elektrolytischen Trog x. T ist das Telephon; vor das Inductorium J kann

---

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **2.** 493—494 (1895).

eine Kapacität c geschaltet werden. Der Vortheil der Methode besteht darin, dass der Widerstand des Elements auf diesem Wege im offenen Zustande gemessen wird; auch ist es möglich, durch Anschalten eines Widerstandes y (der leicht in Rechnung zu setzen ist), galvanische Elemente während der Stromentnahme zu untersuchen. Einige Belegzahlen beweisen die Brauchbarkeit der Methode; eine ausführliche Mittheilung soll demnächst erfolgen.

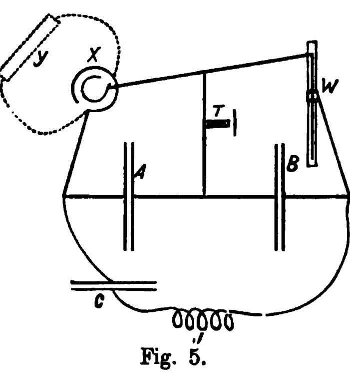


Fig. 5.

Die exakte Bestimmung der Polarisationskapacität gehörte bisher zu den difficileren Aufgaben. Von M. Wien wurde für verhältnissmässig langsame Schwingungen diese Grösse mit Hülfe des optischen Telephons einer sehr genauen Messung zugänglich gemacht (s. oben S. 32). — Eine vom Referenten angegebene Methode, die gleiche Grösse mit Telephon, also für verhältnissmässig hohe Wechselzahlen (man stellt mit dem Telephon hauptsächlich auf Wechselzahlen der Grössenordnung 10000 ein), auf einfache aber recht genaue Weise zu messen hat C. M. Gordon[1] ausgearbeitet. In beistehender Fig. 6 sind zwei Zweige der Wheatstone'schen Brückenkombination durch eine gewöhnliche Messbrücke $A—B$, der dritte Zweig durch den elektrolytischen Trog Z mit den beiden Elektroden E_1 und E_2, der vierte Zweig durch einen Kondensatorensatz C und durch einen dahintergeschalteten variablen polarisationsfreien elektrolytischen Widerstand W gebildet. D ist ein Induktorium, T ein Telephon, vor das man bisweilen passend, damit die elektrolytische Zelle nicht geschlossen ist, einen Kondensator C^1 schaltet. Ist w der Widerstand der Zelle, P ihre Polarisationskapacität, so liefert die Minimumsbedingung

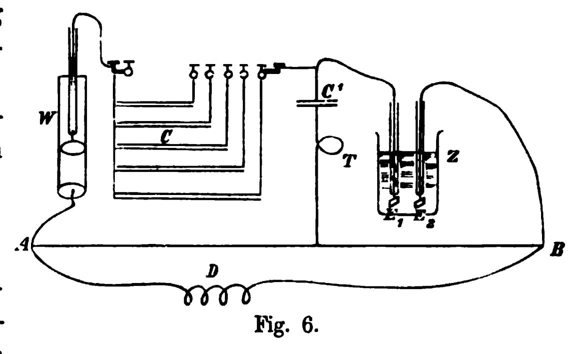


Fig. 6.

$$\frac{a}{b} = \frac{W}{w} = \frac{P}{C},$$

1) Zeitschr. f. Elektrochem. III. 163—164 (1896).

wenn a und b die an A und B anliegenden Theile des Brückendrahtes sind. Die Einstellung muss, da nach obiger Gleichung zwei Bedingungen zu erfüllen sind, in der Weise erfolgen, dass der Schleifkontakt der Messbrücke und der Widerstand W solange variirt werden, bis ein tadelloses Minimum vorliegt. Gleichzeitig ist damit also die Aufgabe gelöst, den Widerstand eines mit Polarisation behafteten Troges zu bestimmen. Ueber die nach dieser Methode gewonnenen Resultate soll in einer ausführlicheren Arbeit berichtet werden.

Ueber Elektrochemische Aktinometrie veröffentlichte Maréchal[1] interessante Beobachtungen mit dem von Rigollot[2] beschriebenen Aktinometer. Dasselbe beruht auf der Wirkung, welche das Licht auf eine oxydirte, in die Lösung eines Alkalihaloïds tauchende Kupferplatte ausübt und besteht aus einer mit einer dünnen, durch vorsichtiges Erwärmen erhältlichen Oxydschicht bedeckten Kupferplatte, deren eine Seite den Lichtstrahlen ausgesetzt wird und deren andere, abgekehrte Seite mit einem isolirenden Gummi- oder Paraffinüberzug versehen ist, und aus einer zweiten, vor der Einwirkung des Lichtes geschützten und deshalb entweder umhüllten oder sehr nahe (mit 1 mm Abstand) hinter der Oxydplatte angebrachten blanken Platte. Beide Elektroden tauchen in eine verdünnte Alkalihaloïdlösung (am besten 1 g Salz im Liter) ein und sind mit den Polen eines empfindlichen Galvanometers verbunden. Der Apparat ist sehr empfindlich und reagirt augenblicklich auf jede Belichtung, und zwar wird die Oxydplatte stets der blanken Platte gegenüber positiv erregt; zerstreutes Tageslicht erzeugt eine elektromotorische Kraft von einigen Tausendstel Volt, direktes Sonnenlicht eine solche von fast 0,1 Volt.

Für schwächere Lichtquellen, z. B. für Drummondlicht, ändert sich die im Aktinometer entwickelte elektromotorische Kraft umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung der Lichtquelle, die Stromintensität ist also der Lichtintensität proportional; in intensiverem Lichte, z. B. dem der Sonne, bleibt die Intensität des Stromes hinter der des Lichtes zurück.

Bei der Belichtung durch monochromatisches Licht zeigt sich die auftretende elektromotorische Kraft stark von der Wellenlänge der Strahlen beeinflusst. In Chlor- und Bromnatriumlösung wächst die Empfindlichkeit des Aktinometers, mit den rothen Spektralstrahlen

1) Eclair. electr. 1896. 445, 450, 588.
2) Ann. chim. phys. [6] **22.** 567 (1889).

beginnend, allmählich bis zu einem Maximum für grünblaue bezw. grüne Strahlen, in Jodnatriumlösung findet man die Empfindlichkeit auch für weniger brechbare Strahlen gesteigert, das Maximum reicht vom Gelb bis zum Grünblau. Blaue Strahlen üben eine nur schwache, violette fast gar keine Wirkung mehr aus.

Eine ausserordentliche Erhöhung der Lichtempfindlichkeit des Aktinometers kann man ihm dadurch ertheilen, dass man der Kupferoxydplatte einen schwachen Ueberzug von gewissen Farbstoffen giebt, welcher einfach durch Eintauchen der Platte in eine 0,1prozentige Lösung des Farbstoffs und dann in reines Wasser erhalten wird. Die Wirkung dieser Färbungen ist verschieden je nach der Natur der betreffenden Farbstoffe; bei der Belichtung des Aktinometers mit monochromatischem Licht erweisen sich diejenigen Spektralstrahlen am wirksamsten, welche im Absorptionsspektrum des betreffenden Farbstoffs ausgelöscht erscheinen. Die Empfindlichkeit einer mit Krystallgrün gefärbten Oxydplatte ist in Jodnatriumlösung ca. 3 bis 4 mal, die einer mit Malachitgrün gefärbten fast 8 mal grösser als die einer nicht gefärbten Oxydplatte, und zwar ist die Empfindlichkeit dieser gefärbten Platten am grössten gegenüber den rothen Strahlen. Der im Aktinometer während der Belichtung sich abspielende chemische Prozess besteht nach Verfasser in der Reaktion zwischen dem Kupferoxyd der belichteten Oxydplatte und dem Alkalihaloïd der Lösung, wobei Alkalihydrat und ein basisches Kupferhaloïd entstehen. In ihrem Endresultat lässt sich diese Reaktion durch die Gleichung

$$4\,CuO + 2\,NaJ + H_2O = 2\,NaOH + CuJ_2 \cdot 3\,CuO$$

ausdrücken; in Wirklichkeit ist der Vorgang jedoch weit komplizirter.

Das elektrochemische Aktinometer ist nach Verfasser zahlreicher Anwendungen fähig. So lässt es sich bei geeigneter Anordnung zur direkten Uebertragung der Lichtsignale des optischen Telegraphen in registrirbare elektrische Zeichen benutzen, und zwar auch auf weite Entfernungen mittelst nur einer metallischen Leitung (z. B. eines unterseeischen Kabels) unter Benutzung der Erdleitung. Allerdings reagirt es dabei nur auf Lichtzeichen mit stärkerer Lichtintensität als die der Umgebung, z. B. am Tage nur auf direktes Sonnenlicht. Der Hauptwerth des Aktinometers liegt aber nach Verfasser auf dem Gebiete der Photometrie.

Ueber eine elektrochemische Wirkung der Röntgenstrahlen auf Bromsilber hat F. Streintz[1] Versuche angestellt;

---

1) Wien. Ak. Anz. 6. Febr. 1896, 2 S.

Bromsilber ändert unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen seine Leitfähigkeit nicht; die elektromotorische Kraft einer Kette

$$\mathrm{Zn} \mid \mathrm{ZnSO_4} \mid \mathrm{BrK} + \mathrm{BrAg} \mid \mathrm{Pt}$$

nahm bei 45 Minuten dauernder Belichtung um etwa 0,017 Volt ab.

Betreffs der Methoden zur Bestimmung von Dielektricitätskonstanten vergl. folg. Kap.

Dielektrische Messungen.

A. Heydweiller[1] theilt in einer Notiz: Ueber die Verwendung des Telephons zur Bestimmung der Dielektricitätskonstanten leitender Körper eine Berechnung mit, wonach der vom Referenten angegebene Apparat eine Einstellungsgenauigkeit bis auf 1 % nicht mehr gestatten kann, wenn die Leitfähigkeit 10^{-9} beträgt. Dabei macht er die Annahme, dass man eine relative Widerstandsänderung nur bis auf $^1/_{10000}$ bestimmen könne. (Dies ist doch wohl etwas zu niedrig gegriffen, bei einem einigermaassen gut funktionirenden Apparat bietet eine Einstellung auf $^1/_{40000}$ und weniger keine Schwierigkeit.) — Von M. Wien[2] wurde der Einfluss der Polarisation auf Bestimmungen von Dielektricitätskonstanten nach der elektrometrischen und nach der Brückenmethode theoretisch erörtert, wobei sich ergab, dass diese Fehlerquelle bei letzterer Methode erst bei viel höheren Schwingungszahlen verschwindet als bei der elektrometrischen Methode. (Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass bei der elektrometrischen Methode naturgemäss der Abstand der Elektroden erheblich kleiner ist als bei der Brückenmethode, und dass diese durch Polarisation bedingte Fehler selbstthätig durch Verschlechterung des Minimums anzeigt, nicht aber die elektrometrische Methode.)

Von J. F. Smale[3] wurde eine Abänderung des elektrometrischen Verfahrens zur Bestimmung der Dielektricitätskonstanten beschrieben; das Elektrometer war so konstruirt, dass die sehr klein gewählte Nadel sich in einer relativ grossen Menge von Flüssigkeit befand. Beim Vergleich des elektrometrischen Verfahrens mit der Brückenmethode ergab sich gute Uebereinstimmung. — In einer Notiz: Ueber Methoden zur Bestimmung von Di-

1) Wied. Ann. 57. 694 (1896).
2) ibid. 58. 66—72 (1896).
3) ibid. 57. 215—222 (1896).

elektricitätskonstanten, macht W. Nernst[1] auf einige Fehlerquellen verschiedener Methoden aufmerksam.

Die Dielektricitätskonstanten von flüssiger Luft und Sauerstoff bestimmen J. A. Fleming und J. Dewar[2] durch Messung der Kapacität eines Aluminium-Glaskondensators; sie entladen den mit 100 Volt geladenen Kondensator mehrere Male in einen grossen Kondensator, der hierauf in ein ballistisches Galvanometer geschlossen wird. Sie finden für flüssige Luft 1,495 bei — 182°, für flüssigen Sauerstoff bei der gleichen Temperatur 1,493. Das Quadrat des optischen Brechungskoeffizienten für lange Wellen beträgt für flüssigen Sauerstoff 1,4837.

Messungen der Dielektricitätskonstanten verflüssigter Gase sind ferner von F. Linde[3] angestellt worden. Untersucht wurden Kohlensäure, Stickoxydul, Chlor, Schweflige Säure. Die Werthe betrugen bei 0° 1,584, 1,598, 1,97, 14,8 (letztere Zahl bezieht sich auf 23°). Eingehend wurde ferner der Einfluss der Temperatur und des Drucks geprüft. Die Messungen wurden theils nach der Schiller'schen, theils nach der vom Referenten angegebenen Methode durchgeführt. Aus den Dielektricitätskonstanten der gasförmigen Kohlensäure und des Stickstoffoxyduls berechnet Verfasser nach der Clausius-Mossotti'schen Formel die Dielektricitätskonstanten für diese beiden bei 0° verflüssigten Gase und findet 1,540 anstatt 1,584 für CO_2 und 1,643 statt 1,598 für NO_2. Für Chlorgas, das noch nicht untersucht worden ist, berechnet Verfasser 1,00154. Für die Berechnung des Temperaturkoeffizienten der Dielektricitätskonstanten aus den Dichteänderungen erwies sich die Clausius-Mossotti'sche Formel ungeeignet (vergl. auch nachfolgendes Referat).

Ueber die Dielektricitätskonstanten von Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Druck handelt eine eingehende Untersuchung von F. Ratz,[4] die mit Benutzung der vom Referenten ausgearbeiteten Methode durchgeführt wurde. Zur Untersuchung gelangten Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, Anilin, Amylalkohol, Aethylalkohol und Wasser. Es ergab sich, dass der Clausius-Mossotti'sche Ausdruck $\frac{(D-1)\cdot 1}{(D+2)\cdot d}$ (D Dielektricitätskonstante, d Dichte) sich ausgesprochen mit der

1) ibid. **57.** 209—214 (1896).
2) Proc. Roy. Soc. **60.** 358—368 (1896).
3) Wied. Ann. **56.** 546—570 (1895).
4) Zeitschr. f. physik. Chem. **19.** 94—112 (1896).

Temperatur ändert, daher nicht zur theoretischen Ausbeutung feinerer Unterschiede zu Rückschlüssen auf die Konstitution geeignet ist. Gleiche Aenderungen des Volumens, die durch Druck hervorgebracht werden, haben einen erheblich kleineren Einfluss auf die Dielektricitätskonstanten, als diejenigen, welche durch Temperatur erzeugt werden, und während in der Regel der Temperaturkoeffizient der Dielektricitätskonstante grösser ist, als obigem Ausdruck entspricht, sind umgekehrt die Aenderungen durch Druck zu klein.

Den Einfluss der Temperatur auf die Dielektricitätskonstanten einiger Flüssigkeiten mit Rücksicht auf die Clausius-Mossotti'sche Formel hat auch F. Hasenoehrl[1] nach der Methode von Gordon und Lecher (modificirte Brückenmethode mit Benutzung eines Elektrometers als Nullinstrument) untersucht; die Absolutwerthe können nach Verfasser bis auf 4% fehlerhaft sein. Er findet als Ergebniss seiner Arbeit eine sehr gute Uebereinstimmung der Clausius-Mossotti'schen Formel mit der Erfahrung, indem der Ausdruck $\frac{D-1 \cdot 1}{D+2 \cdot d}$ sich mit der Temperatur nur wenig ändert. Dieser Schluss des Verfassers wird aber durch sein eigenes Beobachtungsmaterial völlig widerlegt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Temperaturkoeffizient		Temperatur.
	beob.	ber.	
Benzol	0,00106	0,000896	10
Mandelöl	0,001628	0,000834	20
Vaselinöl	0,000738	0,000567	20
Paraffin	0,00026	0,000424	60.

Von einer Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den nach der Clausius-Mossotti'schen Formel berechneten Temperaturkoeffizienten (die sich auf die nebenstehenden Temperaturen beziehen) ist keine Rede; dass der Ausdruck von Clausius und Mossotti sich „wenig" mit der Temperatur ändert, erklärt sich natürlich einfach daraus, dass der Temperaturkoeffizient in allen untersuchten Fällen klein ist, und beweist an sich gar nichts für die vom Verfasser gezogene Schlussfolgerung.

Zur Prüfung der Mischungsformel wurden durch C. E. Linebarger[2] die Dielektricitätskonstanten von Flüssigkeitsgemischen mittelst der Methode des Referenten untersucht. In allen Fällen zeigten sich deutliche Abweichungen zwischen den

1) Wien. Ber. **105.** Art. 2. 460—476 (Juni 1896).
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **20.** 131 (1896).

gefundenen und den nach der Gesellschaftsrechnung berechneten Werthen der verschiedenen Gemische (Benzol + Aethyläther, Benzol + Aethylacetat, Benzol + Kohlenstofftetrachlorid, Toluol + Aethylbenzoat, Toluol + Terpentin, Toluol + Schwefelkohlenstoff, Chloroform + Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff + Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff + Chloroform, Aethyläther + Schwefelkohlenstoff); die Abweichungen liegen in dem Sinne, dass die Dielektricitätskonstanten niedriger sind, als sich aus den Konstanten ihrer Komponenten berechnet. Nur Mischungen, die als einen ihrer Bestandtheile Aethyläther enthalten, zeigen das entgegengesetzte Verhalten. Folgende Tabelle enthält die Werthe, die Verfasser für die reinen Substanzen bei 20° angiebt:

Benzol	2,249	Kohlenstofftetrachlorid	2,241
Toluol	2,356	Aethyläther . . .	4,261
Terpentin	2,158	Aethylacetat . . .	6,155
Chloroform . . .	5,132	Aethylbenzoat . .	4,852.
Schwefelkohlenstoff.	2,579		

Von H. Starke [1] wurde eine Methode zur Bestimmung der Dielektricitätskonstanten fester Körper ausgearbeitet; dieselbe ist analog der sogen. Schwimmmethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichts; der feste Körper wird in einen mit einem flüssigen Dielektrikum beschickten Kondensator getaucht und letzteres so lange durch geeignete Zusätze geändert, bis das Hineinbringen des festen Körpers keine Aenderung der Kapacität des Kondensators bedingt; es besitzt dann der feste Körper die gleiche Kapacität wie das flüssige Dielektrikum, dessen Dielektricitätskonstante leicht bestimmt werden kann.

Der Vortheil dieser Methode besteht darin, dass es auf die geometrische Form des festen Körpers gar nicht ankommt und dass, wenn man die Dimensionen des Kondensators hinreichend klein wählt, bereits sehr wenig Material genügt.

Verfasser benutzte zur Bestimmung der Kapacität des Kondensators die vom Referenten ausgearbeitete Methode zur Bestimmung von Dielektricitätskonstanten. Eine Bestimmung der Dielektricitätskonstante (D) fester Körper bis auf 1 % bietet keine Schwierigkeit. Als flüssiges Dilektrikum benutzt Verfasser Gemische von Benzol ($D = 2{,}2$), Aether (4,3), Aethylenchlorid (11,3); es lassen sich hiermit alle Körper untersuchen, deren D zwischen jenen Grenzen (2,2 bis

1) Inaugural-Dissertation Berlin 1896.

11,3) liegt, durch Extrapolation aber auch solche, deren D nicht zu weit ausserhalb jener Grenzen liegt. Zu beachten ist, dass festes und flüssiges Dielektrikum nicht verschiedenes Leitvermögen besitzen dürfen.

Die Resultate des Verfassers sind: Verschiedene Glassorten besitzen Werthe von D zwischen 5,5—9,1, Porzellan 5,7—6,8, gut getrocknete Hölzer 2,5—3,6, Ebonit 2,80, Kaliumalaun 6,67, Flussspath 6,92, Steinsalz 6,29, Sylvin 4,94, Zinkblende 8,69, Quarz 4,73, Kalkspath $D_c = 8{,}25$, $D_a = 8{,}54$, Beryll $D_c = 7{,}85$, $D_a = 7{,}44$, Gyps 5,04, Glimmer 5,8—6,6. (Die Indices c und a bedeuten, dass in diesen Fällen die Axenrichtung von Einfluss war.)

H. Pellat[1] maass die Kraft, die auf flüssige, nicht elektrisirte Dielektrika im elektrischen Felde wirkt. Bekanntlich wird ein Dielektrikum von Orten niederer zu solchen höherer Feldintensität gezogen und zwar proportional seiner Dielektricitätskonstante. Verfasser hat diese Kräfte in der Weise bestimmt, dass er den Niveauunterschied zwischen zwei kommunicirenden Petroleumbehältern maass, von denen der eine in einem bekannten (durch hochgespannte Wechselströme erzeugten) elektrostatischen Felde sich befand. Da diese Niveauunterschiede bei den Versuchen des Verfassers nur nach einigen Hundertstel mm zählen, so konnten sie direkt nicht bestimmt werden; es gelang dies aber indirekt in der Weise, dass mittelst einer Waage die Aenderung des Auftriebes bestimmt wurde, die ein in den andern Petroleumbehälter tauchender Messingcylinder erfuhr. Soweit es die allerdings beträchtlichen Beobachtungsfehler gestatten, stimmten die beobachteten mit den berechneten Niveauänderungen überein (z. B. 0,037 mm anstatt 0,035, 0,040 anstatt 0,034 u. s. w.)

Nach der elektromagnetischen Lichttheorie ist bekanntlich der Brechungskoeffizient für die benutzten elektrischen Wellen gleich der Quadratwurzel aus der Dielektricitätskonstanten; nun findet man, dass sehr häufig der für elektrische Wellen bestimmte Brechungskoeffizient viel grösser ist, als der Brechungskoeffizient für rothes oder selbst ultrarothes Licht. Es war demgemäss zu erwarten, dass Dispersionserscheinungen auftreten, wenn man mit immer kürzeren elektrischen Wellen operirt, und thatsächlich sind im vergangenen Jahre derartige Erscheinungen gefunden worden. So fand A. D. Cole,[2] der die Reflektionserscheinungen elektrischer Wellen an

---

1) Compt. rend. **123.** 691—694 (1896).

2) Wied. Ann. **57.** 290—310 (1896).

Metallen und Flüssigkeitsoberflächen untersuchte, dass für Wellen von 300 bis 600 cm Länge der Brechungskoeffizient für Wasser und Alkohol bez. 8,95 und 5,20 beträgt (die Quadrate dieser Zahlen kommen in der That den nach ganz anderen Methoden gefundenen Dielektricitätskonstanten dieser Stoffe, nämlich 79 und 26 sehr nahe). Bei Benutzung 5 cm langer Wellen ergab sich für Wasser 8,8, für Alkohol 3,3, es zeigt also Alkohol in diesem Gebiet starke anomale Dispersion. — Sehr eingehende und exakte Untersuchungen über diesen Gegenstand hat P. Drude[1] ausgeführt, der mit Hülfe einer der Lecher'schen Brückenkombination nachgebildeten Anordnung direkt die Länge der Wellen in den zu untersuchenden Flüssigkeiten bestimmte. Er operirte in der Regel mit einer Schwingungszahl von ca. 400 Millionen, d. h. mit Wellenlängen von ca. 75 cm. Aus zahlreichen Beobachtungen leitet er die Regel ab, dass anomale Dispersion an das Vorkommen von Hydroxylgruppen im Molekül geknüpft ist. So findet er für Glycerin für die Schwingungszahl 150 Millionen den Brechungscoeffizienten 6,25, für 400 Millionen nur 5,04. Verfasser beobachtete ferner bei einigen Substanzen normale Dispersion; so ist für sehr kleine Schwingungszahlen bei Benzaldehyd der Brechungskoeffizient 3,80, für 800 Millionen hingegen 4,24. Es ist nun sehr bemerkenswerth, dass die gleichen Substanzen starke auswählende Absorption zeigen, indem die Leitfähigkeit für manche Schwingungszahlen ganz auffallend gross ist; so werden die elektrischen Wellen von Glycerin ebenso stark gedämpft, wie von einer etwa fünfprozentigen Kupfersulfatlösung, obwohl sich die Leitfähigkeiten beider Flüssigkeiten wie 1 : 6000 verhalten. Es ist dies übrigens völlig im Einklang mit der Helmholtz'schen Dispersionstheorie, wonach der Verlauf der Dispersionskurven durch das Auftreten von Absorptionsbanden bestimmt ist. Die weitere Untersuchung dieser Erscheinungen verspricht ein wichtiges Hülfsmittel zur Erforschung der Eigenschaften von Flüssigkeiten zu werden.

Aehnliche Resultate erhielt A. Lampa,[2] der mit Schwingungszahlen von 37 500 Millionen (also Wellenlängen von 8 Millimetern) die Brechungskoeffizienten einiger Substanzen für sehr kurze Wellen direkt nach der Prismenmethode durch Messung der Ablenkung bestimmte. Es ergab sich für diese Wellenlänge u. a.

---

1) Wied. Ann. **58.** 1—20 (1896); ibid. **59.** 17—62 (1896); Nat. Rundsch. **12.** Nr. 1 u. 2.

2) Wien. Ber. 105. Abth. II. 587—600 (Juni 1896).

bei Alkohol $D = 6{,}8$, Glycerin 3,4, d. h. starke anomale Dispersion, während Wasser ($D = 80{,}45$) auch in diesem Gebiete keine merkliche Dispersion aufweist.

Elektroanalyse.[1]

Die für das richtige Verständniss analytischer und besonders auch elektrochemischer Vorgänge so wichtige Arrhenius'sche Theorie wurde von F. W. Küster in einem Vortrage über „Die Bedeutung der Arrhenius'schen Theorie der Ionenspaltung für die analytische Chemie" behandelt (Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 233 bis 236 und 257—260).

Ein einfaches Gestell für elektrolytische Arbeiten besonders empfiehlt Heath (Engineering and Mining Journal, 1896. Bd. 62, S. 76). Auf einem hölzernen Börte, unter welchem die Stromquellen (Elemente oder Akkumulatoren), Widerstände, Schaltapparate, Sicherungen und dergleichen angebracht sein können, stehen, durch Schrauben gehalten, eichene, etwa 25 mm dicke und 300 mm lange Stäbe. Ein kleiner mit einer entsprechenden Bohrung und Metallschraube E versehener Holzblock lässt sich auf jedem dieser Stäbe nach Belieben verschieben und feststellen; er trägt die an die Hauptleitungen C und D angeschlossenen Enden einer Zweigleitung B, die an den Polklemmen A endigt. Die beigefügte Fig. 7 stellt den Apparat in etwa $^1/_5$ natürlicher Grösse dar.

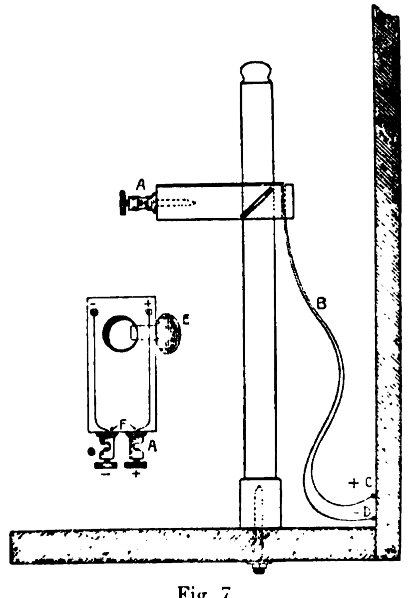


Fig. 7.

Um das lästige Verkupfern der Platinschalen bei elektrolytischen Zinkbestimmungen und die damit verbundenen Beschwerden (namentlich die Oxydation des Kupfers) zu ver-

1) Die Ausarbeitung dieses Kapitels übernahm freundlichst Professor Dr. F. W. Küster in Göttingen. W. N.

hindern, bedient sich Herr W. Stortenbecker, nach einer brieflichen Mittheilung an die Redaktion der Zeitschr. f. Elektrochemie, schon seit einem Jahre einer Silberschale, und empfiehlt die Benutzung derselben. Das Zink setzt sich, wenigstens aus dem Doppeloxalate mit Kalium, gut ab. Zwar scheint es auch die Oberfläche des Silbers etwas anzugreifen, denn nach dem Auflösen des niedergeschlagenen Zinks in kochender verdünnter Salzsäure zeigt die Schale eine schwarze Oberfläche. Sie kann aber leicht wieder gereinigt werden durch Abreiben mit gefällter Kreide, Spiritus und einigen Tropfen Ammoniak; dabei verliert sie nur wenige Milligramm an Gewicht.

M. Heidenreich (Ber. **29.** 1585—1590) hat die von Smith in dessen Lehrbuch Quantitative Analyse durch Elektrolyse angegebenen Methoden kontrollirt und in dankenswerther Weise im Hinblick auf Spannung und Stromstärke ergänzt. Als Kathode wurden mattirte Platinschalen, in welchen 120 ccm Lösung 100 qcm bedecken, angewandt, als Anoden Scheiben-Elektroden.

Eisen. 1. Lösung: Mohr'sches Salz, 50 ccm citronensaures Natrium (10prozentig), 2 ccm Citronensäure (10prozentig). Spannung 4,3—5,6, ND_{100} 0,6—0,97 gefällt, 14,17—14,30 % Fe statt 14,29 %. Das Aussehen des Niederschlags war theils stahlartig, theils matt. Das Eisen enthielt Kohle. (Vgl. Nicholson und Avery, Journ. of Am. Chem. Soc. 18, 7.

2. Lösung: Ferrikaliumoxalat unter gleichen Bedingungen: 4,5—5 Volt, ND_{100} 0,54—0,62; 11,68—11,87 statt 11,37 % (Kohle!).

Kupfer. Kupfersulfat in 200 ccm H_2O, 1,0358 g Na_2HPO_4, 1,347 g Phosphorsäure.

2,4—2,6 Volt liefern 25,26 und 25,41 % Cu,
2,8—3,0 „ „ 25,31—25,38 % Cu

statt 25,29 %. Das Cu war zunächst metallisch glänzend, dann schwammig und dunkelrot.

Cadmium. Die von Smith angegebene Analyse des CdO in Essigsäure gelöst ergab unter den verschiedensten Bedingungen (5 bis 8 Volt, 0,1—0,3 Ampère kalt und warm) schlechte Resultate sowohl in Bezug auf die Beschaffenheit, als auch die Quantität. $CdSO_4$ in Natriumphosphat und Phosphorsäure fiel nicht vollständig aus. $CdSO_4$ in essigsaurer Lösung schied sich in unwägbarer Form aus.

Silber aus Natriumphosphat und Ammoniak wurde sofort schwammig.

Molybdän. Die Methode von Smith, Molybdänsesquihydrat aus Ammonmolybdat abzuscheiden, welches durch Erhitzen in Molyb-

dänsäure übergeführt werden soll, ist unbrauchbar, da nach 85 Stunden die Ausscheidung noch nicht beendet war, auch sich die Molybdänsäure bei noch so vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt.

Uran aus Acetatlösung abzuscheiden zeigte sich ebenfalls unausführbar.

Trennungen aus saurer Lösung.

Blei und Quecksilber. In Gegenwart von wenig Salpetersäure gelingt die Trennung mit ND_{100} 0,2—0,5 Amp.

Silber und Blei. Silber schied sich schwammig aus.

Kupfer und Zink. Lösung von Kupfer- und Zinkammonsulfat in 120 ccm Wasser mit 4 ccm Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,3). Die Fällung erfordert 18—20 Stunden. Volt 1—1,98, gefunden 24,31—25,8 Cu statt 25,29. Bei Spannungen über 1,4 Volt war das Kupfer zinkhaltig.

Kupfer und Cadmium. Aus salpetersaurer Lösung unausführbar. Lösung mit 15 ccm Schwefelsäure (1,09 spezifisches Gewicht) und etwa 0,7 g Kupfersulfat, 0,4 g Cadmiumsulfat. Die Spannung darf 1,85 Volt nicht übersteigen. ND_{100} 0,05—0,07, Volt 1,70 bis 1,76, gefunden 15,27 Cu statt 25,29. Dauer 24 Stunden. (Für 15,27 soll es wohl 25,27 Cu heissen.)

Trennung aus Cyanidlösungen.

Kupfer und Silber. Die Trennung ging glatt in 6—8 Stunden bei 1—1,4 Volt und ND_{100} = 0,03—0,19, schneller unter Erwärmen auf 65—75°.

Silber und Zink. Spannung 1,9—2,15 Volt, ND_{100} = 0,03 bis 0,08 Amp., Dauer 15—22 Stunden (unter Erwärmen schneller). Die Resultate waren gut.

Quecksilber und Zink. Spannung 1,65—1,75, ND_{100} 0,03 bis 0,08, Dauer 4—5 Stunden. Resultat gut.

Quecksilber und Nickel. Spannung 1,2—1,65, ND_{100} 0,03 bis 0,08, Dauer 5½ Stunden. Resultat gut.

E. Wagner hat in einer Arbeit Beiträge zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse (Zeitschr. f. Elektrochem. **2.** 613—616 und **3.** 19—20) eingehende Angaben über Resultate gemacht, die er bei gelegentlichen Elektroanalysen von Messing, Ventil- und Lagerbronzen erhalten hat.

In seiner von den Chemikern bisher noch viel zu wenig studirten Analytischen Chemie weist W. Ostwald darauf hin (S. 160), dass es nach den Resultaten Bancroft's möglich sein müsse, Brom- und Chlorionen durch Oxydation mit einem geeigneten Oxydationsmittel, z. B. mit Jodsäure, zu trennen. St. Bungarszky hat nun

(Zeitschr. f. anorg. Chem. **10.** 387—397) den angedeuteten Weg mit bestem Erfolge eingeschlagen. Er kocht das Gemisch von Chloriden und Bromiden mit einem bekannten Ueberschuss von Kaliumbijodat und Schwefelsäure, bis alles Brom ausgetrieben ist. In der einen Hälfte des Rückstandes bestimmt man dann die unverbrauchte Jodsäure, woraus man das Brom berechnen kann, die andere Hälfte aber reduzirt man mit Schwefeldioxyd, oxydirt mit Kaliumnitrit und kocht das Jod fort. Das dann noch vorhandene Chlor wird titrimetrisch bestimmt.

Mancher Leser dieses Berichtes wird etwas erstaunt fragen: „Was hat denn aber diese Methode mit Elektrolyse zu thun?" Direkt allerdings nichts, aber doch verdient sie wohl als einer der zahlreichen Triumphe der Elektrochemie in diesem Jahrbuch aufgeführt zu werden: denn die Möglichkeit dieser Methode wurde auf Grund von Messungen elektrischer Potentiale vorhergesagt.

Die Schwierigkeiten, die einer quantitativen Analyse von Alkalisalzen, besonders bei der Trennung von Rubidium und Kalium auf chemischem Wege sich darbieten, lassen sich durch Widerstandsmessungen der Lösungen nach der Kohlrausch-schen Methode überwinden wie Köthner in einem Bericht über die Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Halle (Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, **13.** 408) gezeigt hat. In der Arbeit „Ueber Telephonanalyse" macht er die folgenden Angaben.

Auf dem Messdraht werden die Punkte bestimmt, von welchen die Zweigleitung abgezweigt werden muss, um bei reinen Salzlösungen das Minimum zu erhalten. Die verschiedenen Mischungen beider Lösungen geben unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, und wenn die Gesammtmenge des gelösten Salzes bekannt ist, ihre prozentuale Zusammensetzung durch die ihrer Leitfähigkeit entsprechenden, zwischen den beiden Grenzen liegenden Abzweigpunkte an. Die Leitfähigkeit ist dem Mischungsverhältniss direkt proportional. Ein Uebelstand liegt darin, dass es schwierig ist, immer unter gleichen Verhältnissen, besonders immer bei derselben Temperatur zu messen. Ostwald schlägt zur Vermeidung dieser Schwierigkeit vor, als Vergleichswiderstand einen in demselben Bade stehenden Elektrolyten von gleichen Dimensionen zu nehmen. Die Grösse des Widerstandes dieses Bades wird dadurch bestimmt, dass man in das Bad, welches eine bekannte Menge des einen Elektrolyten enthält, so lange von dem Inhalt einer mit dem anderen Elektrolyten von ebenfalls bekannter Konzentration gefüllten Bürette tropfen lässt, bis das Telephon das Mini-

mum erreicht hat, bis die Widerstände gleich sind. Der Widerstand des Bades von bekanntem Salzgehalt lässt sich berechnen, und somit auch die prozentuale Zusammensetzung der unbekannten Lösung.

Im vorigen Jahrgange dieses Jahrbuches (S. 261) ist berichtet worden, dass E. Jordis zur elektrolytischen Bestimmung von Zink und anderen Metallen die Anwendung von Milchsäure empfohlen hat, weiter auch, dass Classen und Nissenson sich sehr entschieden gegen die Ausführungen von Jordis gewendet haben. Dem weiteren Meinungsaustausch über diesen Gegenstand ist nun auch im vergangenen Jahre wieder viel Papier geopfert worden. Die diesbezüglichen Arbeiten von Jordis finden sich Zeitschr. f. Elektrochem. **2.** 565—569; 650; 655—657; von Classen ebenda 589—590, Nissenson ebenda 590—591; und B. Neumann ebenda **3.** 111. Herr Jordis selbst traut übrigens seiner Milchsäuremethode sehr viel Zuverlässigkeit zu, sonst würde er doch wohl seine Analysenresultate nicht bis zur dritten Decimale angeben. Nur schade, dass die Abweichungen in der ersten Decimale schon 7 Einheiten betragen.

W. B. Rising und V. Lenher haben eine Elektrolytische Methode zur Bestimmung von Quecksilber in Zinnober angegeben (Chem. News **74.** 310). Die bisher angewandte Methode, Lösung des Zinnobers in Königswasser, Vertreibung der Salpetersäure durch Abdampfen mit Salzsäure, Neutralisation mit Natronlauge, Zusatz von Cyankalium bis zur Lösung des gebildeten Niederschlages und Elektrolyse giebt zwar anerkanntermaassen gute Werthe, ist aber zeitraubend wegen des Verdampfens der Salpetersäure und erfordert grosse Aufmerksamkeit wegen der Flüchtigkeit des Quecksilbers. Verfasser schlägt vor, das Königswasser durch Bromwasserstoffsäure zu ersetzen, welche, in 20prozentiger Lösung bei Siedehitze angewendet, den Zinnober in kurzer Zeit löst. Die Lösung wird mit Kalilauge neutralisirt, mit Cyankalium versetzt bis zur Auflösung des entstandenen Niederschlages und mit $ND_{100} = 0,025$ elektrolysirt. Als negative Elektrode benutzte Verfasser Platin. Analysen, auf diese Art bei Zinnober, wie er in der Natur vorkommt, gemacht, stimmten mit Parallelversuchen nach der alten Methode gut überein.

Hollard berichtete über die Methoden, nach welchen im Central-Laboratorium der Compagnie française des Métaux der Kupfergehalt des Handelskupfers sowie die Verunreinigungen desselben (Arsen, Antimon, Nickel, Kobalt, Eisen, Silber, Blei und Schwefel) auf elektrolytischem Wege exakt bestimmt werden (Comptes rendus, 1896, Bd. 123, S. 1003).

Die Bestimmung des Kupfers erfolgt im Allgemeinen nach den Angaben von Riche, Hampe und Classen. Das gereinigte, zerkleinerte Rohmetall wird durch ein Gemisch von konzentrirter Schwefelsäure und von Salpetersäure (von 36° B.) in Lösung gebracht, schliesslich unter gelindem Erwärmen. Zweckmässig nimmt man auf

1 g	Metall	1 ccm	Schwefelsäure	und	30 ccm	Salpetersäure,
3 „	„	6 „	„	„	33 „	„
5 „	„	10 „	„	„	35 „	„
10 „	„	15 „	„	„	40 „	„
20 „	„	20 „	„	„	60 „	„

Gewöhnlich kommen 10 g Rohmetall zur Anwendung. Die Lösung wird auf 350 ccm verdünnt. Beim Auflösen antimonreicher Kupfersorten können Antimonoxyde ungelöst zurückbleiben; falls die Menge derselben eine einigermaassen beträchtliche ist, müssen sie durch Filtriren entfernt werden.

Als Elektroden werden eine auf einem Fusse befestigte Platinspirale und ein geschlossener Platinkonus von 63 mm oberem und 45 mm unterem Durchmesser benutzt. Der Konus taucht ganz in den Elektrolyten ein. Die Entfernung des unteren Randes des Konus vom Fusse der Spirale beträgt bei Anwendung von 10 g Kupfer ungefähr 6 mm; bei weniger Kupfer wird sie etwas geringer, bei mehr Kupfer etwas grösser (höchstens aber bis zu 10 mm) gewählt. Die angewandte Stromstärke beträgt 0,3 Ampère. Die Elektrolyse erfordert zwei bis drei Tage. Wenn eine Probe des Elektrolyten mit Ammoniak keine Färbung mehr giebt, lässt man den Strom noch einige Stunden gehen, hebt dann rasch ohne Unterbrechung des Stromes die Elektroden heraus, taucht sie zweimal hintereinander in reines Wasser und darauf in wasserfreien Alkohol, und bringt sie, ohne sie abzutrocknen, in ein Luftbad von 90°, in welchem man sie 10 Minuten belässt, worauf sie gewogen werden. Der erhaltene, sehr fest haftende, glatte, schön rosafarbene Niederschlag enthält ausser dem Kupfer das gesammte, im Rohkupfer enthaltene Silber. Das Gewicht des letzteren, welches anderweitig bestimmt wird, ist also vom Gesammtgewicht des Niederschlages abzuziehen. Bei Anwesenheit von Blei schlägt sich ein Theil desselben als Superoxyd auf der Spirale nieder, der Rest bleibt in Lösung. Nähere Angaben über die Bestimmung der Verunreinigungen des Rohkupfers werden noch folgen.

Von O. v. Giese ist eine Arbeit „Zur quantitativen Bestimmung des Bleies durch Elektrolyse“ veröffentlicht worden (Zeitschr. f. Elektrochem. **2.** 586—588 und 598—602), in welcher

ausführliche Angaben über den Einfluss wechselnder Bedingungen auf die Ausscheidung des Bleisuperoxydes gemacht werden. Da die aus dem Aachener elektrolytischen Institut datirte Arbeit manches recht Bedenkliche enthält, so weist A. Classen (Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 618) darauf hin, dass dieselbe ohne sein Vorwissen veröffentlicht worden ist.

Die elektrolytische Bleibestimmung und ihre Beeinflussung durch die Gegenwart von Arsen, Selen und Mangan ist auch von B. Neumann studirt worden (Chem. Ztg. 1896. 381).

Die besten Bedingungen für die Abscheidung des Bleis aus salpetersaurer Lösung als Bleisuperoxyd sind: eine Stromdichte von 1 bis 2 Ampère pro 100 qcm Anodenfläche, eine Spannung von 2,3 bis 2,7 Volt, gewöhnliche oder auf 60 bis 70° erhöhte Temperatur, Anwendung einer mattirten Platinschale und Trocknen des abgeschiedenen Superoxyds bei 180°.

Anwesendes Arsen übt einen mit seiner Menge steigenden, die Abscheidung des Superoxyds verzögernden und schliesslich ganz hindernden Einfluss aus, da auf der Kathode gleichzeitig mit dem Arsen auch metallisches Blei niedergeschlagen wird. Wenn alles Arsen ausgefällt ist, geht aber das an der Kathode mit abgeschiedene Blei wieder in Lösung und als Superoxyd an die Anode. Die Superoxydabscheidung ist also doch vollständig, wenn man den Strom genügend lange durchgehen lässt. Verminderung des Säuregehalts des Elektrolyten erhöht den ungünstigen Einfluss des Arsens. Für Selen gilt das Gleiche, nur in etwas geringerem Maasse.

Im Allgemeinen liefert also die elektrolytische Bleibestimmung auch in Anwesenheit geringer Mengen von Selen und Arsen (unter 1 Prozent) bei genügender Säuremenge und genügend langer Dauer der Elektrolyse richtige Resultate. — Falls Mangan bis zu höchstens 3 Prozent im Erz vorhanden ist, fallen die Resultate ebenfalls richtig aus, wenn man mit genügender Säure, bei erhöhter Temperatur (70°) und mit stärkerem Strom (1,8 Amp.) arbeitet.

Bei der Manganbestimmung auf elektroanalytischem Wege war es bislang immer eine Kalamität, dass das Mangansuperoxyd nicht recht haften wollte. Grössere Mengen als etwa 0,05 g setzten sich nicht mehr in brauchbarer Form ab. Die Annahme lag nahe, dass der zur Entwicklung gelangende Sauerstoff die unerwünschte Auflockerung des Niederschlages herbeiführe. C. Engels hat dementsprechend mit bestem Erfolge versucht (Zeitschr. f. Elekrochemie **2.** 413—419), die Ausfällung des Superoxydes bei Gegenwart von die Sauerstoffentwicklung verhindernden Reduktionsmitteln

vorzunehmen. Als sehr brauchbar für den Zweck erwiesen sich Chromoxydsalze, z. B. Chromalaun, und zwar bei einer Temperatur von 80°. Der unter diesen Bedingungen entstehende Niederschlag ist übrigens kein reines Mangansuperoxyd, denn er entwickelt mit Salzsäure nur 75—95% von dem Chlor, das die entsprechende Menge Superoxyd geben würde. Als weiteres recht brauchbares Reduktionsmittel hat sich Alkohol erwiesen, der in Aldehyd übergeführt wird. Hydroxylamin verhindert die Abscheidung von Mangansuperoxyd vollständig, während es auf Bleisalzlösungen bei der Elektrolyse so wirkt, dass sich das Blei vollständig metallisch abscheidet. Hierdurch ist also ein Weg gezeigt, Blei und Mangan, die sich unter gewöhnlichen Verhältnissen zugleich als Superoxyde abscheiden, auf elektrolytischem Wege zu trennen.

Es zeigte sich nun auch, dass das Hydroxylamin auch auf die elektrolytische Ausfällung des Zinnes ausserordentlich günstig einwirkt, indem die so lästige Bildung von Zinnsäure vollständig verhindert wird. Am besten arbeitet man unter Anwendung von schwefelsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von etwas Ammoniumacetat und Weinsäure bei 60 bis 70°. Die Resultate weisen eine fast absolute Genauigkeit auf.

Smith und Muir hatten gefunden, dass in dem aus ammoniakalischer Tartratlösung niedergeschlagenen Eisen stets Kohle enthalten ist, was Nicholson und Avery gelegentlich einer Arbeit über die „Elektrolytische Bestimmung von Eisen, Nickel und Zink" (Amer. Chem. Soc. Journ. **18**. 654—659) bestätigt fanden. Eisensulfat wurde mit Weinsäure versetzt, mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und elektrolysirt. Beim Auflösen des Niederschlages in verdünnter Schwefelsäure trat der Geruch nach Kohlenwasserstoffen auf. Die benutzte Platinschale enthielt 300 ccm. Daraus, aus den Angaben der Verfasser über Stromstärke und aus der Menge der angewandten Lösung (150 ccm) sind die Stromdichten der nachfolgenden Tabelle berechnet.

D_{100}	Zeit	Lösung	Eisen angewandt	Eisen gefunden	Differenz Kohle
0,1	14	starkalkalisch	0,0476	0,0487	0,0011
0,1	6	schwachalkalisch	0,0291	0,0294	0,0003
0,435	5	starkalkalisch	0,0476	0,0492	0,0018
0,435	5	„	0,0351	0,0364	0,0013.

D. h. grosse Stromdichten und freies Ammoniak begünstigen die Fällung der Kohle.

Aus neutraler Lösung (Eisensulfat, Natronlauge, Weinsäure, weinsaures Ammonium, grössere Stromdichten) fiel das Eisen eben-

falls kohlenstoffhaltig. Versuche mit Natriumtartrat misslangen, da das Eisen nach kurzer Zeit schwammig wurde. Weiter wurden qualitative Versuche gemacht bei Zusatz von Zucker, Alkohol und Salzen von Ameisen-, Essig-, Milch-, Citronen-, Bernstein- und Benzoesäure. In allen Fällen war das Eisen kohlenstoffhaltig, ausser bei Zusatz von Oxalaten und Formiaten. In beiden Fällen wurde keine Spur von Kohle gefunden. Verfasser erklären die Thatsache dadurch, dass diese beiden Säuren völlig zu Kohlensäure zersetzt werden.

Bestimmung des Eisens in Ammoniumoxalat und Borax enthaltende Lösungen. Etwa 0,1 g Eisen als Eisensulfat wurde in 25 ccm Wasser gelöst, 5 g Ammoniumoxalat hinzugefügt und durch schwaches Erwärmen gelöst, 5 ccm konzentrirte Boraxlösung hinzugesetzt, auf 150 ccm verdünnt und elektrolysirt.

Kurz vor dem Ende der Operation überzog sich das Eisen mit einer braunen Schicht. Es wurde Wasser aufgefüllt, bis die Schicht bedeckt war, dieselbe durch kurzes Anlegen der positiven Elektrode an die Platinschale gelöst und dann bis zur völligen Fällung des Eisens weiter elektrolysirt.

Ammon-oxalat g	Borax ccm	Amp.	Stunden	Eisen angewandt	Eisen gefunden
5	5	0,02	16	0,0938	0,0933
5	10	0,02	17	0,0938	0,0935
6	10	0,06	4	0,0938	0,0938
5	5	0,072	2	0,0938	0,0939
5	5	0,125	2	0,0938	0,0938.

Die Tabelle zeigt, dass der Zusatz von Borax die quantitative Ausscheidung begünstigt.

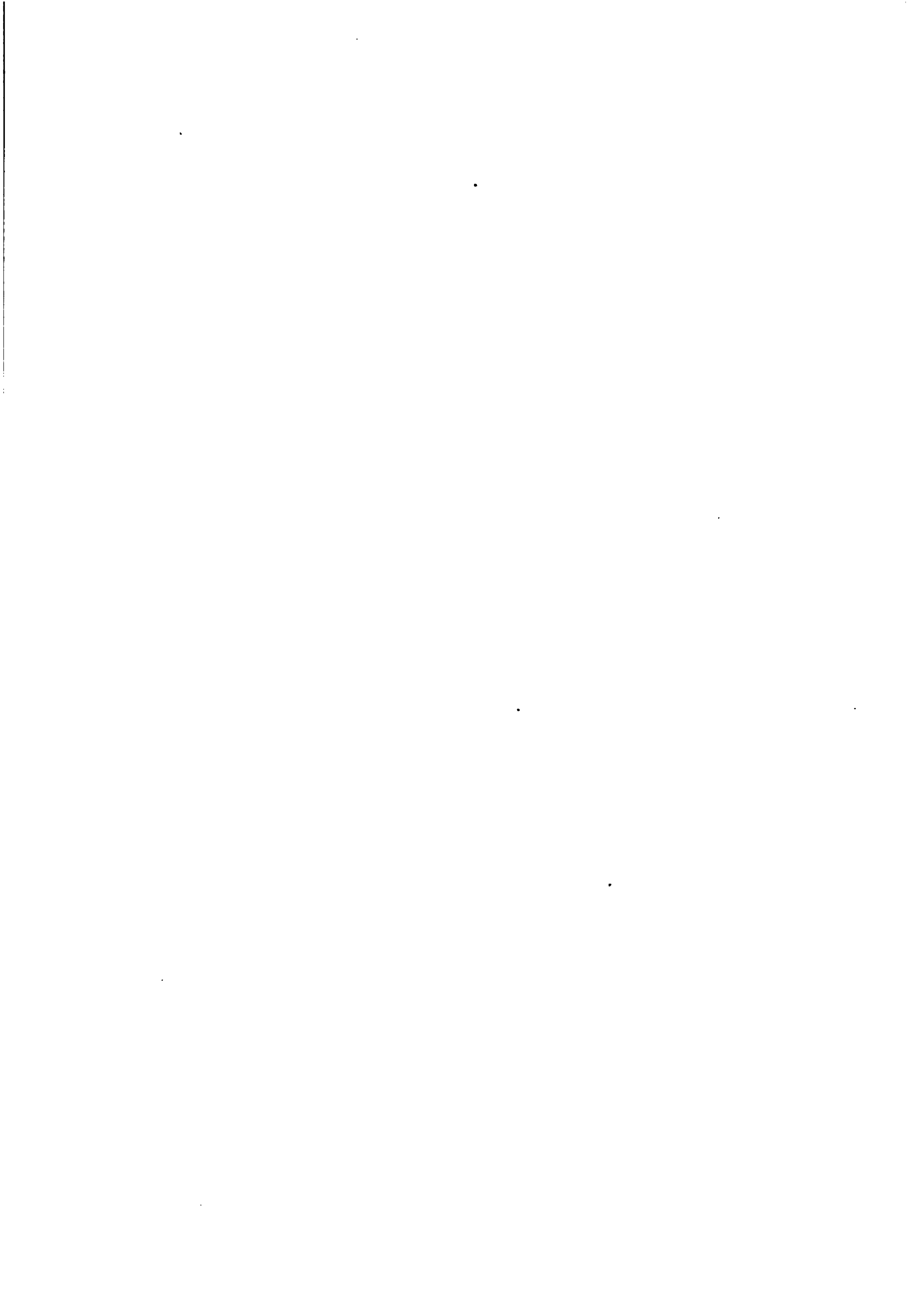
Die Natur des braunen Niederschlages wurde nicht untersucht.

Nickel wurde auf ähnliche Weise analysirt. Es schied sich in keinem Falle Kohle aus. Bei Niederschlägen von Eisen-Nickellegirungen vermochte jedoch das Nickel die Ausscheidung von Kohle nicht zu verhindern.

Zink. Fast alle von Classen und Anderen vorgeschlagenen Methoden führten zu guten Ergebnissen. Die Neigung des Zinks, schwammig auszufallen und sich zu oxydiren, wurde durch Zusatz von Ameisensäure und Neutralisirung derselben durch Soda gehoben. Die Resultate waren bei Stromstärkenvo 0,05—1 Amp., d. h. 0,044 bis 0,87 ND_{100} sehr gut. Der Niederschlag haftete gut, war gut vertheilt auf der Kathode, von grauer Farbe und metallisch glänzend. Bei Gegenwart von Metallen aus der Schwefelwasserstoffgruppe, sowie von Eisen, Nickel und Kobalt ist diese Methode nicht anwendbar.

II.

Angewandte Elektrochemie.



Erzeugung elektrischer Energie.

Elektrische Energie aus chemischer Energie.

(Galvanische Elemente.)

Die meisten Neuerungen befassen sich mit **mechanischen Verbesserungen** bereits bekannter galvanischer Elemente. So bezwecken einige zum Theil zweckmässige Vorschläge, das Ausfliessen von Flüssigkeit bei Lageveränderungen des Elementes zu verhüten, ohne dass den etwa sich entwickelnden Gasen der Austritt versperrt wird.

Moffat erreicht dies bei seinem Batteriegefäss (D. R. P. Nr. 85828) in folgender Weise:

Das in den Fig. 8—10 dargestellte Batteriegefäss ist durch eine Scheidewand *b* in bekannter Weise in zwei Zellen getheilt, und Abschlussdeckel *c* dienen zum Einschliessen der Elektroden und anderen Theile. Diese Abschlussdeckel werden zweckmässig durch eine Schicht isolirenden und säurebeständigen Kittes *d* gehalten, welcher auch zum Schutz der Verbindungen nach den Polklemmen *e* dient. Die in das Innere der Zelle mündenden Röhrchen *f f* bilden die Luftlöcher.

Die Zellenwände *a* sind nach oben zu einer Kappe *A* verlängert, die hier beispielsweise als besonderer Theil des Gefässes dargestellt ist. Diese Kappe ist an ihrer Oberfläche mit den Zellen des Gefässes entsprechenden Oeffnungen *B* versehen, die durch Ringlippen B^1 gebildet werden. Letztere erstrecken sich über die Luftröhren *f*, so dass die oberen Enden dieser Luftröhren in dem Raum zwischen der äusseren Wand der Kappe *A* und der Ringlippe B^1 liegen und beim Platzen von Gasblasenhäutchen oder dergl. herausspritzende Flüssigkeit von der Kappe aufgefangen und gehindert wird, über die Wandungen der Zelle zu laufen und die Polklemmen und deren Verbindungen zu beschädigen. Um den Rücklauf der so aufgefangenen Flüssigkeit in das Innere der Zellen zu ermöglichen, ist die Oberfläche der Kittschicht *d* oder, wenn diese nicht vorhanden, die Oberfläche des Abschlussdeckels *c* so gestaltet, dass die

Flüssigkeit genöthigt ist, zu den Oeffnungen *D* (Fig. 10) der Luftröhren *f* und in das Innere der Zellen zurückzufliessen.

Bei dieser Anordnung erhält die Kappe eine der Verlängerung b^1 der Scheidewand *b* entsprechende innere Scheidewand A^1, welche

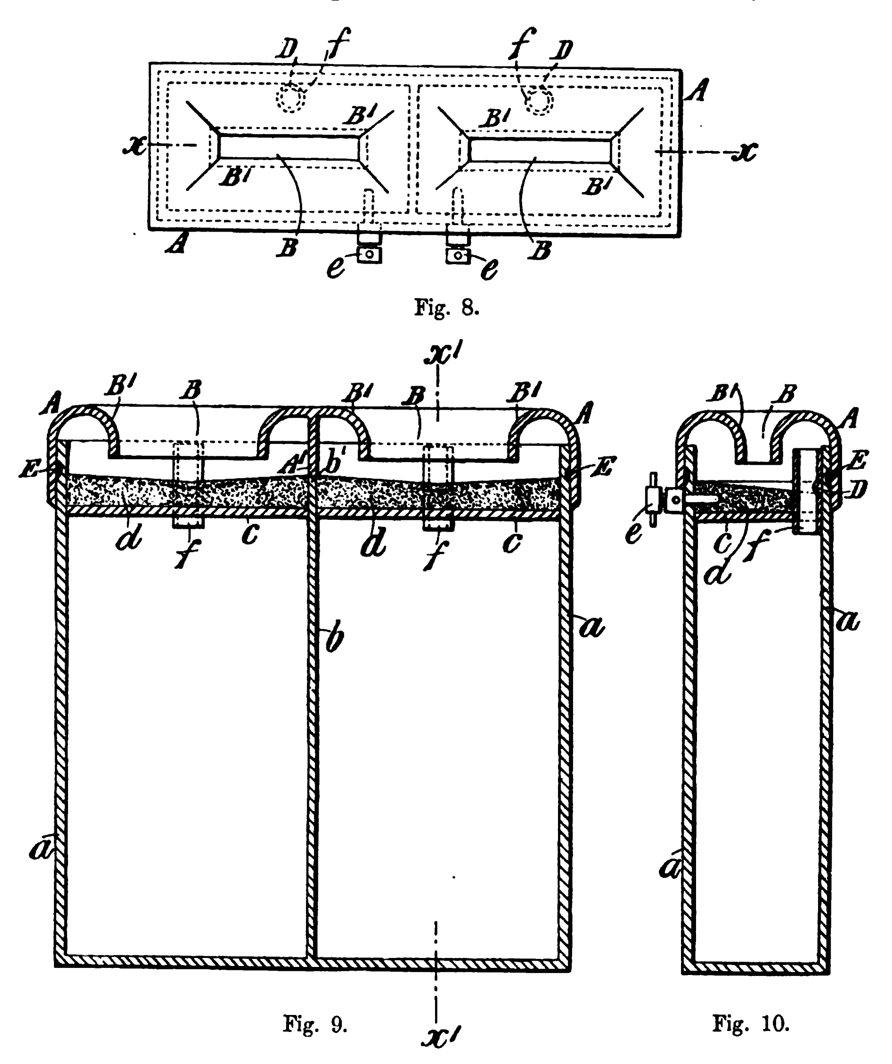


Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

mit der Scheidewand *b* zweckmässig durch den Isolirkitt beim Aufsetzen der Kappe vereinigt wird. Auf diese Weise werden die Räume, die innerhalb der Kappe *A* über dem Abschlussdeckel *c* liegen, getrennt und von einander isolirt gehalten, und jede Undichtigkeit zwischen den beiden Zellen wird vermieden. Jene Räume sind so gross bemessen, dass sie alle Flüssigkeit, welche beim Umkehren

des Gefässes durch die Luftlöcher *f* ausläuft, aufzunehmen vermögen, so dass kein Flüssigkeitsverlust entsteht.

Die dichte Verbindung zwischen der Kappe *A* und dem Gefäss *a* kann in irgend welcher geeigneten und bekannten Weise bewerkstelligt werden.

Durch vorliegende Einrichtung wird die Benutzung von Gummibeuteln zur Aufnahme von elektrischen Sammlern und anderen elektrischen Batterien, ferner das Benetzen der äusseren Batterietheile mit Säure vermieden, welche die Polklemme zerstört und Undichtigkeit und Verlust an in der Zelle aufgespeicherter elektrischer Energie verursacht. Alle bei Gasentwicklung oder sonstwie austretende Flüssigkeit wird selbstthätig zurückgeleitet, und die Batterie kann ohne Gefahr vor Beschädigung durch ausspritzende Säure und ohne dass die Elektroden in Folge Nichtbedeckung mit Flüssigkeit Schaden nehmen, in die Tasche gesteckt oder in eine andere Lage gebracht werden.

Die Kappe *A* kann aus Ebonit, Celluloid oder anderem Stoff angefertigt werden und den Anforderungen entsprechend gestaltet sein; sie kann für verschiedene Arten elektrischer Batterien mit einer oder mehreren Zellen Anwendung finden und ihr Aufbau kann Abänderungen erfahren, beispielsweise kann die Scheidewand A^1 sich nach unten in die Kittschicht *d* hinein erstrecken.

Dem nämlichen Zwecke dient eine wohlgeeignete Konstruktion von Froggat (U.S.A.P.Nr. 550167 vom 19. Nov. 1895). Dieses Patent betrifft eine in England schon im Jahre 1892 (Nr. 19393) patentirte und später weiterhin verbesserte Form, worüber schon in diesem Jahrbuch Band 2 (1895), S. 71 berichtet ist.

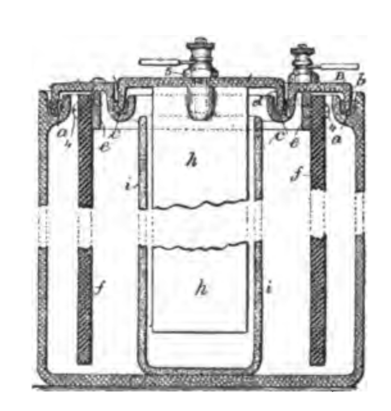


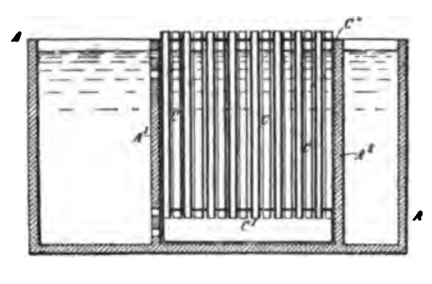
Fig. 11.

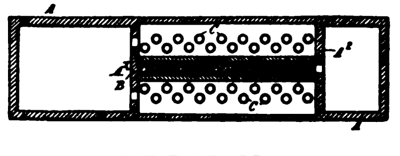
In dem Batteriegefäss von Dusenburg ist nach dem amerikanischen Patente Nr. 557779 vom 7. April 1896 die Anode an einem ⊓-förmigen Deckel aufgehängt. Letzterer greift in die am inneren Rande eines zweiten ringförmigen Deckels angebrachte, mit einem Dichtungsmittel (Oel) gefüllte Muffe ein. Der äussere Rand dieses Deckels ist nach abwärts gebogen und ruht in einer vom Gefässrande ebenfalls nach innen vorspringenden Muffe, die ebenfalls mit einem Dichtungs-

mittel gefüllt ist. An dem ringförmigen Deckel hängen die Kathoden. Die ganze Anordnung ist aus der Fig. 11 wohl leicht verständlich.

Auf **Form und Anordnung der Elektroden** beziehen sich die Ausführungen von Hirlimann, Rowbotham, Williams und Harry, Leitner und Reicher.

In Hirlimann's **Element** (U. S. A. P. Nr. 554124 vom 4. Februar 1896) hängt der als oben offenes und sich oben etwas erweiterndes Gefäss konstruirte Kohlepol auf einem in der Nähe des Batteriegefässrandes nach innen vorspringenden Flansche, unterhalb dessen, an die Batteriegefässwand angelegt, eine Zinkplatte als Anode eingesetzt ist.





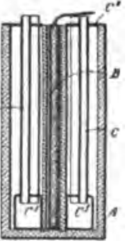


Fig. 12—14.

Rowbotham's Element enthält röhrenförmige Kohleelektroden. Eine der Ausführungsformen, wie sie das D. R. P. Nr. 88710 vom 15. Septbr. 1895 angiebt, ist in den Fig. 12 bis 14 abgebildet. A bezeichnet das äussere Gefäss des Elementes, A^1 A^2 sind die mit den Umlauflöchern versehenen Scheidewände, B die Metall- und C die Kohleelektroden.

In den Fig. 12, 13 und 14 bestehen die Kohleelektroden aus einer Anzahl vergleichsweise enger Röhren, die aus poröser Kohle oder Graphit angefertigt sind. Diese Röhren sind so angeordnet, dass sie der Einwirkung der Erregerflüssigkeit eine grosse Oberfläche darbieten. Die oberen Enden der Röhren liegen oberhalb des Spiegels der Erregerflüssigkeit, so dass sie mit der atmosphärischen Luft in Verbindung stehen, ihre unteren Enden münden in Behälter C^1 aus poröser Kohle oder anderem geeigneten Stoff, die auf dem oder in der Nähe des Bodens der die Kohlen enthaltenden Kammern angeordnet sind. Die Kohle, aus der die Röhren C, sowie die Kammern oder Behälter C^1 angefertigt sind, ist hinreichend porös, um den Wasserstoffgasbläschen, die sich auf der äusseren Oberfläche der Röhren C und Behälter C^1

ansammeln, den Durchtritt durch die letzteren zu gestatten, so dass sie mit der Luft in Berührung kommen können, die die Röhren und Behälter durchstreicht. Wenn die Temperatur in dem wirksamen Theile des Elementes entsprechend der elektrolytischen Wirkung ansteigt, wird die in den Kohleröhren stehende Luft erwärmt; sie steigt demnach in die Höhe und führt den in die Kohleröhren gelangenden Wasserstoff mit sich fort. Die abfliessende erwärmte Luft wird hierbei stets durch wieder zufliessende kältere Luft ersetzt. Die Kohleröhren dienen daher nicht nur als Einzelelektroden, sondern auch zur Führung der Luft, indem die letztere zufolge ihrer Erwärmung in einigen Röhren in die Höhe steigt, während durch andere die kältere Luft nachfliesst. In dieser Weise wird eine Zufuhr von Sauerstoff zu den Röhren ständig aufrecht erhalten, die wirksam die Oxydation des Wasserstoffgases unterstützt und daher dazu beiträgt, die Polarisation zu vermindern. Die Kohleröhren sind sämmtlich unter einander an ihren oberen Enden durch die Leiterplatte C^x verbunden.

Ein Zink-Bleisuperoxydelement, in einer Flasche angeordnet, ist Gegenstand des amerikanischen Patents Nr. 554 043 vom 4. Februar 1896 von Williams und Harry. Das nämliche Element in anderer Form beschrieben Leitner und Reicher (Engl. P. Nr. 18 038 von 1895). Als positive Elektrode dient ein Kohlencylinder *a*, in welchen ein Cylinder *b* von Bleisuperoxyd, zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit Kohlenstaub gemengt, eingepresst ist. Die negative Elektrode ist eine auf einem Kautschukkern *e* aufgeschobene Bleiröhre *f*, auf welcher sich eine Schicht *g* von chemisch reinem Zink befindet. Als Füllung wird verdünnte Schwefelsäure benutzt. Die an den Kohlecylinder *a* angepresste Zelle *c* ist Celluloid. Soll das Element als Trockenelement benutzt werden, so ist die verdünnte Schwefelsäure durch eine trockene Masse von entsprechenden Eigenschaften zu ersetzen.

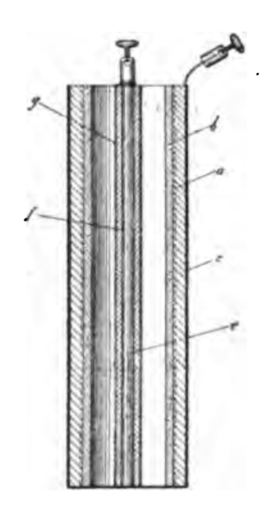


Fig. 15.

Kohlenelektroden für galvanische Elemente werden nach Curtis (U. S. A. P. Nr. 561 205 vom 2. Juni 1896) an ihren Kopfenden zuerst mit Paraffin gesättigt und dann an derselben Stelle galvanisch verkupfert, damit eine aus einer Blei-Zinn-Legirung bestehende, um die Köpfe zu giessende Kappe gut haftet. Ein Ab-

leitungsstreifen wird mit in die Kappe eingegossen; letztere wird mit einem schützenden Anstriche versehen.

Nach der Behauptung von Whittemore (Engl. P. Nr. 18 549 vom 21. August 1896) erlangen Kohlenelektroden besonders werthvolle Eigenschaften, wenn man auf ihrer oberen Fläche kleine Mengen von Schwefel, Kamphor, Pech oder einer anderen brennbaren Substanz! abbrennt.

Wenig Zweckmässiges und noch weniger Neues enthalten die Vorschläge über den Aufbau von Batterien aus Elementen.

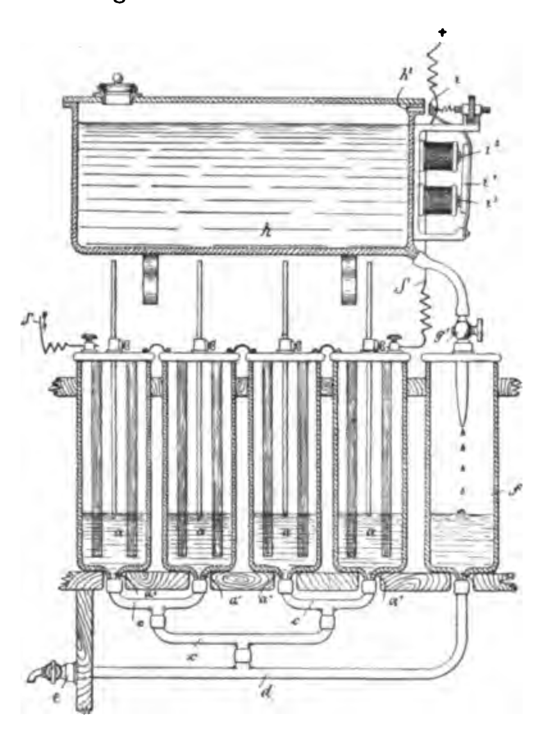


Fig. 16.

Bei der konstanten galvanischen Batterie von Iwanowski (Engl. P. Nr. 24 172 von 1895) sind die Gefässe und damit die Flüssigkeit *a* der einzelnen Elemente der Batterie (gewöhnliche Chromsäure-Elemente) durch die Leitungen *c* unter einander und durch die Leitung *d* mit dem luftdicht verschlossenen Gefässe *f* verbunden. Dieses Gefäss ist wiederum durch Leitung *g* mit dem luftdichtgeschlossenen Reservoir *h* verbunden, welches mit der Flüssigkeit der Batterie (doppeltchromsaures Kali) gefüllt ist. Bei geöffnetem Hahne g^1 fliesst der Batterie so lange Flüssigkeit zu, bis das in *h* gebildete Vakuum das Abfliessen verhindert. Die Elektromagnete i^2 halten die Oeffnung h^2 geschlossen, so lange der Batteriestrom *S* seine normale Stärke besitzt. Bei Abnahme des Stromes durch Polarisation öffnet die Feder l_1 die Oeffnung und es fliesst der Batterie neue Flüssigkeit zu, wodurch der Strom seine frühere Stärke wieder erhält. Vollständiges Ablassen der Flüssigkeit in der Batterie geschieht durch den Hahn *e* bei geschlossenem Hahne g^1.

Die in Fig. 17 dargestellte Batterie von E. S. Boynton (U. S. A. P. Nr. 563 127 vom 30. Juni 1896) besteht aus einer Reihe von Einzelelementen, die so durch die Röhrchen *h* mit dem gemeinsamen Behälter *A* verbunden sind, dass alle eine gemeinschaftliche Flüssigkeit *B* haben. Füllung und Entleerung der Batterie geschieht durch Rohr *a* bezw. Hahn a_1. Die Kohlenelektrode *C* ist in das nichtleitende Gefäss fest eingesetzt, die Zinkelektrode *Z* hängt an dem gemeinsamen Bügel *D*.

In den beiden amerikanischen Patentschriften Nr. 557 355 und 557 356 vom 31. März 1896 beschreibt Boynton einige Ausführungsarten einer Trogbatterie, die nichts wesentlich Neues bieten.

Auch das Patent von Willms (Engl. P. Nr. 1238 von 1896) enthält nur die Beschreibung der Anordnung einer Reihe von kleinen Elementen zu einer Batterie; Olan's U. S. A. P. Nr. 553 719 betrifft eine Batterie mit zahlreichen elektromagnetisch betriebenen Regulir-, Ausschalt- und anderen Vorrichtungen. Der Patentschrift hängen nicht weniger als 34 Patentansprüche an.

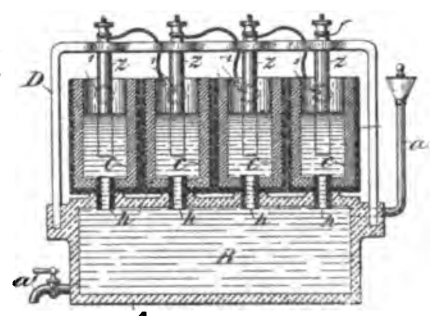


Fig. 17.

Spärlich vertreten sind Aenderungen in der Zusammensetzung der **Elektrolyte galvanischer Elemente.** Beachtenswerth erscheint nur ein Vorschlag von Dietrich, welcher von Herkt (Elektrotechnische Zeitschrift 1895, S. 736) geprüft und für gut befunden worden ist. Als Schutzmittel für Elemente gegen Verdunstung empfiehlt nämlich Dietrich einen Zusatz von Glycerin zu dem Elektrolyten, insbesondere für Leclanché-Elemente. Das Glycerin vermischt sich innig mit der Salmiaklösung und verhindert trotz allmählicher Verdunstung des Wassers das Auskrystallisiren des Salmiaks. Nach Dietrichs Beobachtungen soll man bei einem 5 prozentigen Zusatze von Glycerin zu einer 5 prozentigen Chlorammoniumlösung als Elementfüllung bequemer und billiger arbeiten als mit dem umständlichen Paraffinölverschluss, umsomehr, als die Lebensdauer der Elemente bedeutend gehoben wird und auch keine Verluste an Spannung und Stromstärke, welche die Sache für den praktischen Gebrauch in Frage stellen könnten, zu Tage treten. Einen höheren Prozentgehalt an Chlorammonium als 5 % für gewöhnliche Braunsteinelemente hält er für schädlich, da durch eine gesättigte Lösung das Aus-

krystallisiren und die Bildung von Chlorzink zu sehr befördert wird. Die Wirkung des Glycerinzusatzes auf Spannung und inneren Widerstand eines Braunsteinelementes hat Herkt untersucht.

Das von ihm verwendete Leclanché-Element war ein solches, wie es vielfach bei Mikrophon- und Haustelegraphenanlagen gebraucht wird. In einer vierkantigen Glaszelle von 15 cm Höhe befand sich ein massiver Braunsteinkohlencylinder von 16 cm Höhe und 6 cm Durchmesser. An der einen Seite des Kohlencylinders wurde durch Gummibänder ein Zinkstab gehalten, der aber durch ein schmales, längliches Thonplättchen von dem Kohlencylinder getrennt war. Das Element wurde zunächst mit 400 g Wasser, in dem 20 g Salmiak gelöst waren, gefüllt. Nach einiger Zeit wurde die E. M. K. und hierauf der innere Widerstand bei verschiedenen Stromstärken bestimmt. Sodann wurde dieselbe Lösung mit 20 g Glycerin versetzt und wiederum nach einiger Zeit die E. M. K. und der innere Widerstand abhängig von der Stromstärke gemessen. Die E. M. K. war gegen den ersten Versuch ungeändert. Da auch bei Leclanché-Elementen amalgamirte Zinkstäbe weniger angegriffen werden als reine Zinkstäbe, so wurde noch bei demselben Elemente die E. M. K. und der innere Widerstand bei variabler Stromstärke bestimmt, nachdem der Zinkstab amalgamirt war. Die E. M. K. war gegen früher um 2,4 % gesunken, dagegen ergaben sich aber auch für den inneren Widerstand bedeutend kleinere Werthe. (Weshalb durch die Amalgamirung des Zinkstabes der innere Widerstand erheblich sinken soll, ist nicht recht verständlich.)

Die nachfolgende Tabelle giebt die beobachteten Resultate an:

Strom	I. Widerstand bei reiner 5 % Salmiaklösung	II. Widerstand bei 5 % Glycerinzusatz	Widerstandszunahme gegen I	Widerstand bei amalgam. Zinkstabe	Widerstandsänderung gegen I
	$E = 1{,}25$ V.	$E = 1{,}25$ V.	%	$E = 1{,}21$ V.	%
0,021	2,402	2,402	—	1,440	— 40,0
0,041	2,219	2,219	—	—	—
0,065	2,165	2,245	+ 3,7	1,892	— 12,5
0,087	2,080	1,950	— 6,3	—	—
0,105	1,921	1,962	+ 2,1	1,910	— 0,5
0,123	1,955	2,039	+ 4,1	—	—
0,143	1,750	1,855	+ 5,7	—	—
0,168	1,729	1,920	+ 11,6	—	—
0,208	1,682	1,804	+ 7,2	1,532	— 9,8
0,270	1,628	1,750	+ 8,0	1,540	— 5,5
0,386	1,552	1,633	+ 5,2	1,630	+ 5,2
0,760	1,382	1,470	+ 6,5	1,438	+ 4,3

Danach beträgt im Mittel die Widerstandserhöhung durch das Glycerin 6 %. Da jedoch die Ströme zum Betriebe von Mikrophonen und Haustelegraphenanlagen selten mehr als 0,2 A. betragen, so dürfte die Widerstandserhöhung nur von geringem Belang sein, wenn dagegen das unangenehme Verdunsten der Flüssigkeit und die Ausscheidung der Salzkrystalle vermieden werden.

Bei Kurzschluss des Elementes erholte dasselbe sich am schnellsten wieder, wenn die Lösung mit Glycerin versetzt und der Zinkstab amalgamirt war, am langsamsten bei reiner Lösung und reinem Zinkstabe.

Um in galvanischen Elementen die Wirkung der Säuren zu mildern, empfiehlt Fogalsang (U. S. A. P. Nr. 561 878) einen Zusatz von Eucalyptusextrakt. Um nun den durch die Reaktionsverzögerung entstehenden Wärmeverlust zu ersetzen, packt er die Zinkelektrode in Hitze erzeugende organische Substanzen (Mist?)!

Nicht minder sinnreich ist die Zusammensetzung des von Curtis (U. S. A. P. Nr. 561 204 vom 2. Juni 1896) empfohlenen Elektrolyten für galvanische Elemente: Eine Lösung von Aluminiumsulfat, Natriumthiosulfat, Bleiacetat und Schwefelsäure!

Nach Mittheilungen von H. N. Warren (Chem. News **74.** 64. 1896) wird die Wirkung der für Kohleelektroden üblichen depolarisirenden Elektrolyten ausserordentlich verstärkt durch einen Gehalt der Kohlen an Bor. Bor wird in grösseren Mengen von der Principal Boron Carbon Battery Co. auf folgende Weise hergestellt. Der Borsäure wird durch Calciniren das Wasser entzogen, das gemahlene Trioxyd mit der berechneten Menge Magnesium-Natriumchlorid gemengt und im Flammenbogen erhitzt, indem von Zeit zu Zeit grössere Stücke Na unter Umrühren zugesetzt werden. Die Reaktionen sind folgende:

$$MgCl_2 + 2Na = 2NaCl + Mg$$
$$3Mg + B_2O_3 = 3MgO + 2B.$$

Der Fluss wird mit Salzsäure gereinigt, filtrirt, gewaschen und getrocknet.

Warren hat aus Kohlenplatten, die mit Bor getränkt sind, Elemente konstruirt (Chem. News **71.** 2, Zeitschr. f. Elektrochem. I. 481. Er giebt jetzt einige Notizen über die Herstellung und den Wirkungsgrad. Die mit Bor getränkten Kohlen werden in gewissen Atmosphären (in der ersten Arbeit nannte er Wasserstoff) zur Rothglut erhitzt und haben dann die Wirksamkeit von Platinschwarz. Verfasser macht keine brauchbaren Angaben, sondern beschränkt sich auf Folgendes: Platten von 12,7 × 5 cm Grösse sollen in Chromsäure gegen Zink

eine Stromstärke von 5 Ampère geben. Eine Zelle in der Grösse einer kleinen Bunsenzelle giebt 240 Ampèrestunden oder (?) 25 Ampère während 12 Stunden konstanten Strom. Als Flüssigkeit bewährt sich Eisenchlorid und Manganoxyd, besser noch Chromsäure, am wirksamsten ist angesäuertes Kaliumpermanganat. Zur Reklame setzt Verfasser hinzu dass seine „primary batteries“ so gut gehen, dass oben genannte Firma in letzter Saison fast $^1/_4$ Million Platten hergestellt und wöchentlich mehrere Pfund Bor dazu verbraucht hat.

Für die Lieferung jeweils nur kurz dauernder, schwacher Ströme finden **Trockenelemente** ausgedehnte Verwendung und es sind für diese Form galvanischer Elemente wiederum mehrfache Verbesserungen vorgeschlagen, hauptsächlich zur Vermeidung der Störungen, zu welcher eine Gasentwicklung Veranlassung geben kann.

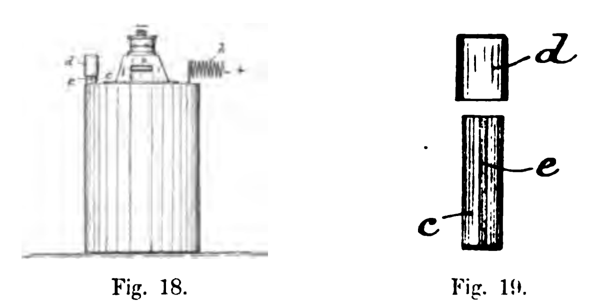


Fig. 18. Fig. 19.

C. Chr. Lesenberg (Engl. P. Nr. 13 079 von 1896) schafft den im Element entwickelten Gasen einen Ausweg durch ein Röhrchen *c* aus Metall oder Ebonit. Dieses Röhrchen ist durch ein Gummihütchen abgeschlossen und lässt keine Luft einströmen; entsteht ein Ueberdruck im Element, so wird die Gummikappe etwas aufgedrückt und das Gas entweicht durch die Furche *e*. Um den Anschluss der Leitung an das Element in allen Richtungen bequem herstellen zu können, ist an die eine Elektrode eine Drahtspirale *b* auf eine ganze Windung verlöthet und kann beliebig gebogen werden.

Einen anderen Weg schlägt Jungnickel (Engl. P. Nr. 17 269 von 1895, ein. „Die Entwicklung von Gasen in Trockenelementen giebt zu mancherlei Uebelständen Veranlassung: Es kann der Elektrolyt durch die Kohlepole aus dem Elemente herausgedrückt werden oder, wenn die Dichtungsmittel genügend fest halten, können Einsätze plötzlich herausgeschleudert oder auch die Elementmäntel gesprengt werden.“ Der Erfinder setzt daher einen Druckregulator in die Elemente ein. Diese Sicherheitsvorrichtungen bestehen in geräumigen Glasfläschen *a*, mit nach unten gerichteten Oeffnungen *b*.

Wird der Gasdruck innerhalb des Elementes zu gross, so wird der Elektrolyt in die Flasche gepresst, da sich ja die darin befindliche Luft leicht zusammendrücken lässt. Je mehr von dem Elektrolyten

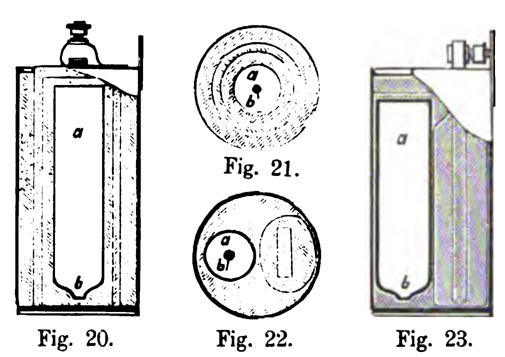


Fig. 21.

Fig. 20. Fig. 22. Fig. 23.

in die Flasche steigt, desto mehr schwindet auch die Gelegenheit zu weiterer Gasentwicklung. Nach dem allmählichen Entweichen der Gase bezw. nach ihrer Kondensation tritt der Elektrolyt durch den Druck der in *a* eingeschlossenen Luft wieder in die Zelle zurück.

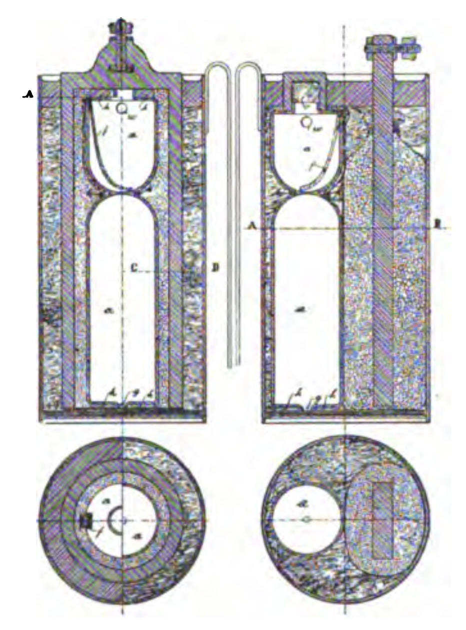


Fig. 24.

Die beigefügten Fig. 20—23 zeigen zwei verschiedene Anordnungen des Regulators *a* und der Elektroden, welche einmal Cylinder (Fig. 20 u. 21), im anderen Falle Platten bilden (Fig. 22 u. 23).

Auf eine komplizirtere Ausführungsform des nämlichen Erfindungsgedankens bezieht sich Jungnickels D. R. P. Nr. 87693 vom 22. Februar 1896. *a* ist der aus zwei Abtheilungen bestehende Hohlkörper aus Glas. In der unteren Abtheilung befinden sich die kleinen Oeffnungen *g*, durch welche bei beginnendem Druck die Salzlösung einströmt. In die obere Abtheilung gelangt die Flüssigkeit, falls sie durch besonders hohen Druck zu noch weiterem Ansteigen veranlasst wird, durch die Oeffnung *w*. Ein Docht *f*, durch Schnur *k* befestigt, führt bei nachlassendem Druck die Lösung dem Elemente wieder zu. Filz- oder Wollepackungen *h* und *o* (Fig. 24) dienen zum Zurückhalten etwaiger Braunsteintheilchen vor den kleinen Oeffnungen, sowie zur grösseren Sicherung beim Versand des Elementes. Die übrigen Theile des Elementes (Elektroden, Depolarisationsmasse u. s. w.) können beliebig gewählt werden. In den Zeichnungen ist ein Braunsteinelement mit Zinkgefäss und cylinderförmiger Kohlenelektrode abgebildet.

In Schmidt's Trockenelemente (D. R. P. Nr. 88613 vom 19. März 1896) ist ein Kohlecylinder in den Ringraum zwischen einem äusseren und einem inneren Zinkcylinder eingesetzt, und der Innenraum der Kohle erhält eine Erregerflüssigkeit, während der Ringraum zwischen dem Kohle- und dem äusseren Zinkcylinder mit einer Erregerpaste ausgefüllt ist.

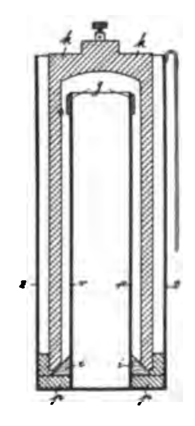


Fig. 25.

Fig. 25 stellt das Element dar. Der Zinkcylinder *z* besitzt ein inneres Rohr *r*, das gleichfalls aus Zink und mit ihm in leitender Verbindung ist. In den so gebildeten Ringraum, dessen Boden mit einer Paraffinschicht *p* bedeckt ist, wird zentrisch ein Kohlecylinder *k* eingesetzt, der unten auf einem konischen Isolirringe *i* ruht. Oben wird das Rohr *r* noch durch einen Gummiring *g* gegen die Berührung mit dem Kohlecylinder geschützt. Vor dem Einsetzen des Cylinders *k* wird das Rohr *r* innen mit einer Salmiaklösung versehen und später der Ringraum zwischen *k* und *z* mit einer zweckmässig zusammengesetzten Paste ausgefüllt, nachdem der unterste Theil eine Paraffinschicht erhalten hat. Durch Umlegen und Aufrichten des Elementes wird die Salmiaklösung aus dem Rohr *r* in den Ringraum zwischen *r* und *k* gebracht, und auf diese Weise wird das Element auch wieder aufgefrischt, denn die Flüssigkeit in jenem Ringraum sinkt, wenn auch langsam, weil sie durch die poröse Kohle dringt und die Paste feucht erhält.

Elliot (Engl. P. Nr. 10 792 von 1895) verwendet in seinem Trockenelemente zur Aufnahme der Füllung Kokosnussfaser. Die mit gesättigter Salmiaklösung getränkte Kokosnussfaser wird um die Zinkelektrode gebracht; in der Mitte der Zelle findet die in eine pulverisirte Mischung von Kohle und Braunstein gehüllte Kohlenelektrode Platz. Die Zelle wird durch Asphaltkitt dicht verschlossen.

Ueber die **Leistungen galvanischer Elemente**, insbesondere sogenannter Trockenelemente, hat J. Zacharias Untersuchungen angestellt (Zeitschr. f. Elektrochem. **2.** 584), wobei er im Wesentlichen die nämlichen Grundsätze befolgt, welche auch Epstein in einer Arbeit (Daueruntersuchung von Trockenelementen; Ztschr. f. Elektrochemie **2.** 176) vertreten hat. Um zu einem richtigen Urtheil über den Werth eines Elementes zu kommen, müssen über einen langen Zeitraum hin kurzdauernde Entladungen mit schwachen, der Praxis entsprechenden Strömen vorgenommen und periodisch Messungen angestellt werden. Eine Anzahl Elemente, die im April 1893 drei Tage lang entladen worden waren, wurden etwa 9 Monate lang ruhend aufbewahrt und dann wieder auf Spannung und Stromstärke gemessen, wobei der Einfluss des Elektrolyten erst zur Erscheinung trat. Die Elemente wurden dann wieder ca. 1 Jahr ruhig aufbewahrt, um den Nebenverbrauch in der Ruhe festzustellen.

Das Ergebniss war folgendes: Die mit gutem Chemismus hergestellten Elemente waren in Spannung und Stromstärke befriedigend, die minderwerthigen zeigten hohen inneren Widerstand und geringe Spannung; die genaueren Ablesungen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Bezeichnung	Sb	Sg	Fl	J	H	Sw	A
Anfangsspannung, Volt . .	1,60	1,55	1,55	1,55	1,55	1,6	1,6
Endspannung am Ende der Untersuchung	1,4	1,2	1,3	0,5	1,15	0,3	1,15
Nach 9 Monaten Volt Spannung	1,43	1,32	1,38	1,43	1,41	1,12	1,36
Stromstärke auf Kurzschluss, Ampère	2,4	0,2	5,0	2,5	5,0	0,5	0,9

Die Tabelle zeigt, dass aus der Spannung allein sich auf die Güte eines Elementes überhaupt nicht schliessen lässt. Die Stromstärke bei Kurzschluss giebt schon eher einen Anhaltspunkt, sie lässt leicht erkennen, dass die Elemente mit der Bezeichnung Sg, Sw und A minderwerthig sind. Am besten scheinen die Elemente Fl und H zu sein, während Sb und J gleichwerthig erscheinen. Nachdem aber

ein weiteres Jahr vergangen war, konnte erst der wahre Werth der einzelnen Fabrikate festgestestellt werden. Element *Fl* zeigte einen völlig zerfressenen Zinkmantel, hatte sich also in der Ruhe völlig verzehrt; H war noch brauchbar, ebenso Sb; J zeigte schon von Anbeginn der Untersuchung eine auffallend geringe Depolarisation, deren Ursache durch Zerlegen des Elementes in falscher Konstruktion festgestellt wurde. Es folgt hieraus, dass der Werth einer Untersuchung von Elementen in kürzerer Zeit ziemlich gering ist, dass einfache Messungen einige Tage oder Wochen hindurch für eine gründliche Beurtheilung noch nicht genügen, sondern hierzu fortlaufende Beobachtungen während 1—2 Jahren nothwendig sind.

In Folge dessen diente ein Element dauernd zum Betriebe einer elektrischen Uhr unter fortlaufenden Messungen an demselben. Es wurde hierzu ein Galvanophor Vogt aus einer Anzahl von Elementen ausgewählt. Das Element war schon gebraucht und nicht mehr neu. Anfangsspannung offen 1,53 Volt, Stromstärke bei Kurzschluss 2,5 Ampère, Gewicht 0,83 kg. — Die Ablesungen waren die folgenden:

Datum	Volt	Datum	Volt
15. Januar 1894 . . .	1,53	24. Juli 1894 . . .	1,355
24. „ „ . . .	1,47	1. August „ . . .	1,360
10. Februar „ . . .	1,425	15. „ „ . . .	1,355
5. März „ . . .	1,39	28. „ „ . . .	1,350
18. April „ . . .	1,38	7. Septbr. „ . . .	1,340
10. Mai „ . . .	1,37	8. Oktober „ . . .	1,320
offen in Ruhe bis		3. Januar 1895 . . .	1,280
24. Mai 1894 . . .	1,42	15. „ „ . . .	1,270
1. Juni „ . . .	1,360	4. Februar „ . . .	1,260
18. „ „ . . .	1,360	26. März „ . . .	1,260
3. Juli „ . . .	1,360	0,5 Ampère bei Kurzschluss.	

Der innere Widerstand hat sich also in einem Zeitraum von über einem Jahre bedeutend erhöht. Es wurden von nun an regelmässige Messungen nicht mehr vorgenommen, sondern das Verhalten des Elementes am Gange der Uhr weiter beobachtet. Im ersten Jahre machte sich der Einfluss der Temperatur kaum bemerkbar, während im zweiten Sommer bei grosser Trockenheit auf kurze Zeit ein Unterschied im Gange sich zeigte, weil der hygroskopische Elektrolyt nicht genügend Feuchtigkeit aufnehmen konnte, so dass der innere Widerstand vorübergehend höher wurde. Ein nasses Galvanophor mit Oelabschluss hätte natürlich diese Differenz nicht gezeigt.

Zur Ermittelung der im ersten Jahre erzielten Entladung wurde folgende Rechnung angestellt: Die Uhr macht in einer Minute 40 Kontakte, jeder von 0,375 Sekunden Dauer, woraus sich die Zeit des Stromschlusses auf 15 Sekunden in der Minute oder auf $^1/_4$ der Betriebszeit berechnet, so dass auf 24 Stunden 6 Stunden Stromschluss

entfallen. Die Uhr braucht bei permanent geschlossenem Kontakt 50 Milliampère, welche Stromstärke sich jedoch zufolge des sehr kurzen Stromschlusses auf nur 7 Milliampère durchschnittlich herabmindert. Der an einem Tage verbrauchte Strom ist also 0,042 oder in einem Jahre 15,33 Ampère-Stunden.

Die Uhr ist mit demselben Element jetzt bereits über zwei Jahre im Betrieb, so dass schon über 30 Ampère-Stunden entladen sind. Da zufolge des Chemismus ein Eintrocknen des Elementes nicht zu befürchten ist und die depolarisirende Masse für ca. 90 Ampère-Stunden ausreichen würde, so ist anzunehmen, dass das Element noch einige Jahre hindurch genügend Strom liefern wird. Erfahrungsgemäss bleibt die Uhr noch betriebsfähig bis zu einem Spannungsabfall von etwa 0,9 Volt, auch kann die Stromstärke bis etwa 5 Milliampère herabgehen. Der vorstehenden Berechnung liegt natürlich die Annahme zu Grunde, dass die Stromstärke sich bei der abnehmenden Spannung nicht vermindert hat. Um diesem Umstande Rechnung zu tragen, ist die mittlere Stromstärke von 7 Milliampère aus zahlreichen Messungen eingestellt worden. Interessant ist auch, dass die 14tägige Pause vom 10. bis 24. Mai in der Entladung auf das Verhalten des Elements kaum von Einfluss gewesen ist, die Spannung wäre auch bei fortlaufender Entladung etwa in gleichem Maasse gesunken; beinahe 3 Monate hindurch war sie auf fast gleicher Höhe zwischen 1 · 36 und 1 · 35 Volt.

Ein anderes Beispiel von der Leistungsfähigkeit von galvanischen Elementen bietet eine Beleuchtungsanlage mit Lalande Elementen, die täglich etwa 6 Ampère-Stunden Strom seit 4 Jahren liefern. Dieselben werden zum Betriebe von 1—2 Glühlampen von 12 Kerzen gebraucht und haben jährlich etwa 2190 Ampère-Stunden oder in 4 Jahren 8760 Ampère-Stunden ausgegeben. Da die Wartung und Unterhaltung dieser Elemente sehr gering ist, so stellt sich die Ampère-Stunde noch nicht auf 5 Pfg. — Berechnet man die Kosten für den Betrieb der elektrischen Uhr, so ergeben sich unter der Annahme, dass das Element zum Preise von 2,50 Mk., 3 Jahre brauchbar ist, per Jahr 83 Pfg. Betriebskosten oder die Ampère-Stunde zu 5,3 Pfg.

Bei dieser Gelegenheit sei noch darauf hingewiesen, dass es wohl möglich ist, Elemente herzustellen, welche höhere Stromstärken dauernd leisten können und deren Depolarisation derart wirkt, dass selbst nach stärkster Entladung eine schnelle und gute Erholung stattfindet. Um ein vollkommenes Bild der Leistung galvanischer Elemente zu geben, müsste man dieselben nach Wattstunden be-

messen und diejenige Stromstärke angeben, welche dauernd entladen werden darf. Ein jedes Element kann zufolge seiner Zusammensetzung eben nur eine gewisse Wattzahl dauernd leisten, es kommt also auf das Produkt von Stromstärke und Spannung an, die beide für galvanische Elemente wenigstens sehr stark sich verändernde Grössen bilden. Andererseits wird für gewisse Zwecke auch der innere Widerstand, also die Stromstärke, welche momentan geleistet wird, maassgebend sein. Das beste Element unter solchen von gleicher Stromstärke ist natürlich immer dasjenige, welches die höchste Wattzahl aufweist, also die beste Depolarisation hat. Nur wer diesen Umständen Rechnung trägt, wird etwas Gutes liefern und allen Verhältnissen entsprechen können. Giebt es doch sogenannte elektrotechnische Fabriken, Telegraphenbauanstalten oder wie sie sich sonst nennen mögen, welche nach einem gekauften „Rezept“ Elemente „fabriziren“ und mit edler Dreistigkeit behaupten, dass ihre Leistungen unübertroffen sind, obgleich der „Fabrikant“ von der ganzen Sache keine blasse Ahnung hat. Dass solche „Elemente“ sich noch immer behaupten können, liegt auch mit daran, dass gute Fabrikate leider heute noch immer in der Minderzahl sind und die Käufer noch weniger davon verstehen als die Fabrikanten.

Die bisher besprochenen Arten galvanischer Elemente entbehren eines hervorragenden wissenschaftlichen und technischen Interesses. Denn Neuerungen von grundlegender theoretischer oder praktischer Wichtigkeit sind überhaupt hier nicht zu erwarten und die Zeit, wo solche galvanischen Elemente zur Erzeugung stärkerer Ströme gebraucht werden, ist für immer vorbei. Ganz anders liegt die Sache bei jenen galvanischen Elementen, welche mit zwei unangreifbaren Elektroden versehen ihre Energiequelle in chemischen Umsetzungen innerhalb der Elektrolyten besitzen oder bei welchen Kohle als Lösungselektrode die Stelle des sonst üblichen Zinks einnimmt. Denn derartige Elemente sind berufen, eine mehr oder weniger unmittelbare Umsetzung der chemischen Energie der Kohle in elektrische Energie zu vermitteln und selbst bei ziemlich unvollkommener Leistung doch eine bessere Ausnutzung des Arbeitsvorrathes der Kohle zu gestatten, als dies jetzt bei der Verbrennung unter einem Dampfkessel möglich ist. Nachdem Ostwald das Problem angeregt und gezeigt hatte, dass theorisch keine besonderen Schwierigkeiten seiner Lösung entgegenstehen und Borchers mit den ersten einschlägigen Versuchen hervorgetreten war, wandte sich der Lösung dieser Aufgabe, welche eine grossartige Umwälzung auf industriellem Gebiete hervorrufen würde, die allgemeine Aufmerksamkeit in einem weit

über die Fachkreise der Elekrotechniker hinausgehenden Umfange zu. Was bis jetzt an Veröffentlichungen auf diesem Gebiete vorliegt, ist zum Theil als werthvolle Vorarbeit, als klärende und fördernde Diskussion, als vielversprechender Anfang zur Lösung des Problems anzusehen, zum Theil aber auch als Beleg dafür, wie Leute, denen entweder physikalische oder chemische Kenntnisse oder beide zugleich mangeln, als unberufene Mitarbeiter sich herbeidrängen. Die Berichterstattung kann sich, weil die meisten Untersuchungen noch nicht abgeschlossen, die meisten Arbeiten noch im Werden sind und die Erwartung berechtigt ist, dass binnen kurzer Frist erhebliche wissenschaftliche und praktische Fortschritte zu verzeichnen sein werden, kurz fassen.

Als Beispiele für Konstruktionen von Kohleelementen, welchen man die Aussichtslosigkeit auf den ersten Blick ansieht, seien die von Shrewsbury und von Jacques angeführt. Shrewsbury, Marshall, Cooper und Dobell (Engl. P. Nr. 12483 von 1894) tauchen die Kohleelektroden in geschmolzene Nitrate. Als Kathoden dienen ausser dem eisernen Schmelzgefässe eiserne, vom Boden des letzteren bis fast unter den Flüssigkeitsspiegel reichende Eisenplatten. In ein geneigtes Zirkulationsrohr, das vom Boden des einen Gefässendes bis zum oberen Theile der entgegengesetzten Seite desselben Gefässes reicht, ist ein Injektor eingelegt, durch welchen zum Ersatz der verbrauchten Stickstoffoxyde Salpetersäure(!) eingeführt werden soll.

Die hier als Lösungselektrode dienende Kohle befindet sich im Oxydationsmittel, dem geschmolzenen Nitrat, was genau ebenso unrichtig ist, wie wenn man im Bunsen'schen Elemente die Salpetersäure statt zu der hier chemisch indifferenten Kohle zum Zink, zur Lösungselektrode, giessen wollte.

Bei dem Elemente von Jacques (U. S. A. P. Nr. 555511 vom 3. März 1896) enthält ein als Kathode fungirender, in einer Feuerung hängender eiserner Topf geschmolzenes Aetznatron als Elektrolyten. Als Anode ist in die Schmelze die Kohle eingehängt, deren Energie man nutzbar machen will. Unterhalb dieser Kohle nun soll Luft in die Schmelze eingeblasen werden. Die sich bildende Kohlensäure entweicht zum grössten Theile(!), ohne sich mit dem Natronhydrate zu vereinigen. Etwas Kohlensäure würde mit der Zeit aber doch aufgenommen werden. Um das zu verhüten, wird der Schmelze etwas Magnesia zugesetzt, welche sich mit der Kohlensäure zunächst zu vereinigen hat, um letztere aber alsbald wieder abzugeben. Eine starke chemische Leistung!

Von diesen Angaben unterscheidet sich vortheilhaft der Vorschlag, den A. Coehn bereits im Jahre 1893 (D. R. P. Nr. 79 237) gemacht und später durch weitere Mittheilungen ergänzt hat, freilich ohne die genauen Versuchsbedingungen anzugeben (Zeitschr. f. Elektroch. **2.** 542). Das Element besteht aus Kohle (Bogenlampenkohle, Hochofen-Coaks u. dgl.) als Lösungselektrode und Bleisuperoxyd in der praktischen Form einer geladenen Akkumulatorplatte in heisser Schwefelsäure als Elektrolyt und ist im Stande, einen starken und konstanten Strom zu liefern; es zeigt, durch einen äusseren Widerstand von 100 Ohm geschlossen, die Spannung von 1,03 Volt.

Es entsteht hier die Frage, ob überhaupt ein Antheil und welcher Antheil der Stromentwicklung den Vorgängen an der Kohle zufällt. Auch Platin, in Schwefelsäure einer Bleisuperoxyd-Elektrode gegenübergestellt, zeigt eine Wirkung auf das Galvanometer im selben Sinne wie Kohle. Bis zu einer sichtbaren Sauerstoff-Entwicklung am Platin kommt es jedoch dabei nicht. Sobald das Platin mit Sauerstoff beladen ist, wird die Wirkung auf das Galvanometer verschwindend klein. Würde die Kohle ebenfalls nur als unlösliche Anode wirken, so müsste der Vorgang hier wie dort mit wachsender Sauerstoff-Beladung zu Ende gehen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der Stromübergang währt, bis die Akkumulatorplatte entladen ist. Eine frisch geladene Bleisuperoxydplatte an Stelle der entladenen stellt wieder einen Stromübergang in der früheren Stärke her.

Unter dem Titel Elektricität direkt aus Kohle unterzieht Reed (Electrical World, New-York, 1896, Bd. XXVII, S. 452) die Coehn'schen Versuche einer Besprechung. In der ihm eigenen Art unterstellt Herr Reed Herrn Dr. Coehn eine Reihe von Behauptungen, welche letzterer überhaupt nicht geäussert hat und zieht dann sein eigenes, mit dem Namen Coehn gestempeltes Elaborat ins Lächerliche. Es würde hier keine Notiz von diesem Vorgehen genommen worden sein, wenn derselbe Kritiker sich zum ersten Male dieser Unvorsichtigkeit schuldig gemacht hätte. Da aber Herr Reed den Ruf eines tüchtigen Akkumulatorentechnikers geniesst, und sein Urtheil über andere elektrische Untersuchungen von solchen Lesern, denen die Originalarbeiten der Opfer nicht bekannt sind, ernst genommen werden könnte, so sei auch dieser Fall hier festgenagelt.

Auch Tommasi verwahrt sich in einem Briefe an die Redaktion der E. T. Z. 17, 42, 653, 54 dagegen, dass das von Coehn beschriebene Kohleelement neu sei. Er habe ein gleiches Element von 0,6 — 0,7 Volt bereits 1884 der Akademie der Wissenschaften in Paris vorgelegt. Die Sache ist nicht recht verständlich, da die nachfol-

gende Beschreibung seines Elementes Kohle | Salzwasser | poröse Scheidewand | Bleisuperoxyd | Kohle zeigt, dass dieses Element mit dem von Coehn beschriebenen durchaus nichts zu thun hat. Coehn wird ihm die Priorität in Anwendung eines Halogensalzes zwischen Kohle und Bleisuperoxyd wahrscheinlich auch nie streitig machen wollen. — Die vom Verfasser gegebene Theorie seines Elements

$$C + 2H_2O = CO_2 + 4H$$
$$PbO_2 + 4H = Pb + 2H_2O$$

macht übrigens den Zweck des Chlornatriums nicht klar.

Die Auseinandersetzungen zwischen A. Coehn und Fr. Vogel (Zeitschr. f. Elektroch. **2.** 581 und 616) beziehen sich im Wesentlichen nicht auf das Kohleelement, sondern auf die Lösung von Kohle in Schwefelsäure und die Abscheidung von Kohle aus dieser Lösung durch den Strom.

In technischer Hinsicht erscheint das Ziel, die chemische Energie des Kohlenstoffs in elektrische umzusetzen, selbst dann nur unvollkommen erreicht, wenn die Konstruktion eines Elementes mit Kohle als Lösungselektrode gelingt. Denn hierfür kann ja nur verhältnissmässig reiner Kohlenstoff in einer die Elektricität leitenden Form, wie Retortengraphit u. dgl., Verwendung finden. Vollkommener wäre der Erfolg, wenn man durch ein Element mit unangreifbaren Elektroden die chemische Energie von reduzirenden Gasen, wie sie aus gewöhnlichen Kohlen leicht zu erhalten sind — Wassergas beispielsweise — einerseits und Luftsauerstoff andrerseits in Gestalt elektrischer Energie gewinnen könnte. Aus diesem Grunde kommt der Untersuchung von Gaselementen neben ihrer wissenschaftlichen Bedeutung eine grosse technische Wichtigkeit zu. Der älteste derartige Apparat, die Grove'sche Gasbatterie, ist der Typus aller Gaselemente; den beiden unlöslichen Platinelektroden wird einerseits Wasserstoff, andrerseits Sauerstoff zugeführt und die Vereinigung dieser Gase zu Wasser ist die Quelle der elektrischen Energie. Die Reaktion verläuft jedoch nur langsam; ein solches Element kann folglich nur schwache Ströme liefern und es wäre ein bedeutsamer Fortschritt, wenn man die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs zu beschleunigen vermöchte. Man konnte erwarten, dies durch Vermittelung katalytischer Substanzen zu erreichen; es wäre dadurch der Weg zum Baue eines technisch brauchbaren Gaselementes zur Hälfte zurückgelegt. Auf Veranlassung von Ostwald unternahm Ph. Zettel dahingehende Versuche, die jedoch nicht zur Auffindung einer geeigneten katalytischen Substanz führten (Zeitschr. f. Elektroch. **2.** 543). Das Element bestand aus Kupfer und Platin als Elektroden und verdünnter Schwefel-

säure als Elektrolyten; über das **Platin war** eine in die Säure eintauchende Glasglocke als Sauerstoffbehälter **gestülpt**. Mit der blanken Platinelektrode waren nur sehr schwache Ströme zu erhalten, nach der Platinirung jedoch konstante Stromstärken bis zu 5 Milliampère bei 20 Ohm Widerstand im Stromkreise. Dass der Sauerstoff verbraucht wurde und eine wesentliche Rolle spielte, liess sich leicht aus der Abnahme seines Volums in der Glocke erkennen. Beim Arbeiten mit atmosphärischer Luft, wobei einfach die Platinelektrode ein Stück aus dem Elektrolyten herausragte, betrug die Stromstärke rund 4 Milliampère und sank durch völliges Eintauchen der Elektrode, also Absperrung von Luft auf 0,2 Milliampère, ein schlagender Beweis für die Mitwirkung des Luftsauerstoffs und die übertragende Wirkung des Platinschwarz.

Um die Erscheinungen genau zu verfolgen, wurde zwischen das Galvanometer und das Luftelement ein Rheostat eingeschaltet, und die Elektroden ausserdem mit einem elektrometrischen Messapparat verbunden, um so die Klemmenspannung nach der Kompensationsmethode zu bestimmen. Die Messungen ergaben:

Widerstand in Ohm	Stromstärke in Milliampère		Klemmenspannung in Volt	
	blankes Platin	platinirtes Platin	blankes Platin	platinirtes Platin
20	0,45	1,52	0,009	0,028
220	0,27	0,76	0,051	0,180
320	0,23	1,36	0,061	0,446
1020	0,12	0,53	0,100	0,564
2020	0,08	0,29	0,130	0,614

Als Katalysatoren fanden Verwendung: salpetrige Säure, Eisenvitriol, eine Mischung aus Eisenchlorid und schwefliger Säure, Chromsäure und Vanadinsäure; Messungen, die bei Gegenwart dieser Körper ausgeführt wurden, liessen keine Wirkung derselben erkennen.

Bei dem Versuche mit platinirter Platinelektrode zeigt sich zunächst die bedeutend stärkere Wirkung gegenüber blankem Platin und ausserdem die merkwürdige Erscheinung, dass zwischen 200 und 300 Ohm Widerstand im Stromkreise eine auffallende sprungweise Zunahme von Stromstärke und Klemmenspannung eintritt.

Es scheint, dass erst bei dieser Stromdichte die Konzentration des im platinirten Platin gelösten Sauerstoffs keine allzu grosse Verminderung erfährt und daher der Potentialsprung nicht allzu sehr abschwächt wird. Diese Erscheinung war fast bei allen solcher Art angestellten Versuchen zu beobachten, und man kann sie gleichsam als eine Art Wettlauf zwischen der Schnelligkeit, mit der die OH-

Ionen gebildet werden, welche wieder ihrerseits von der Stromdichte abhängt, und der Absorptionsfähigkeit des Platinschwarz für Sauerstoff ansehen. Denn bei Einschaltung grösserer Widerstände, also bei geringerer Inanspruchnahme des Elementes ändert sich die Klemmenspannung nur sehr träge und langsam in ansteigender Richtung; es ist also einerseits immer Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden und andrerseits wird er rascher zur Erhaltung gleicher Stromdichte verbraucht.

Bei einem Versuche, der zuerst mit regelmässig fortschreitender Vergrösserung des Widerstandes und dann auch in umgekehrter Ordnung angestellt wurde, d. h. von grossen Widerständen allmählich zu kleineren übergehend, zeigte sich die Erscheinung in entgegengesetztem Sinne, dass nämlich weit über die Stelle hinaus, wo beim Aufwärtsschreiten der plötzliche Anstieg eintrat, grosse Stromstärke und höhere Klemmenspannung anhielten. Das Element war vor Beginn der Messungen 12 Stunden ohne besonderen Widerstand geschlossen gewesen; man schaltete successive bis 2000 Ohm zu, liess bei 2020 Ohm einige Stunden stehen, wobei die Werthe konstant blieben und verminderte dann den Widerstand wieder bis zum Ausgangspunkte zurück.

Widerstand in Ohm	Stromstärke in Milliampère		Klemmenspannung in Volt	
	aufsteigend	absteigend	aufsteigend	absteigend
20	1,20	1,69	0,02	0,03
120	0,83	2,45	0,09	0,30
220	0,75	1,70	0,16	0,40
320	1,38	1,38	0,45	0,45
1020	0,58	0,56	0,55	0,56
1520	0,42	0,42	0,59	0,59
2020	0,35	—	0,61	—

Beim Rückwärtsgehen scheint in Folge der anfangs geringeren Ausnutzung des Elementes an der Elektrode soviel Sauerstoff vorhanden zu sein, dass immer genügend OH-Ionen gebildet werden können, ohne dass seine Konzentration auch bei stärkerer Inanspruchnahme eine wesentliche Aenderung erfährt. Um hierüber Genaueres zu erfahren, wurde der Versuch unter Anwendung reinen Sauerstoffs wiederholt, leider ohne Erfolg; die beschriebene Erscheinung blieb auf das Arbeiten mit Luft beschränkt.

Zur genaueren Feststellung des Punktes, wo die Konzentration des Sauerstoffs nicht mehr ausreicht, um genügend OH-Ionen zu

liefern, schien es geeignet, als andere negative Elektrode ein Metall zu wählen, welches gerade eine schwache Wasserstoffentwicklung an der platinirten Platinelektrode bewirken würde; hierzu schien Thallium als Amalgam besonders passend. Man erhielt bei zunehmendem Widerstande einen rasch ansteigenden Potentialunterschied und erst ziemlich gleichbleibende, dann langsam abnehmende Stromstärke, jedoch besondere Sprünge waren nicht zu beobachten, und man erhielt auch beim Auf- und Absteigen im Widerstande stets annähernd dieselben Werthe für Stromstärke und Klemmenspannung. Ohne besonderen Widerstand im Stromkreise konnte man deutlich Wasserstoffentwicklung an der Platinelektrode wahrnehmen, die aber schon bei Einschaltung von 100 Ohm sofort aufhörte.

Um die wirksame Fläche der Sauerstoffelektrode, d. i. die Berührungsstelle zwischen Flüssigkeit, Platin und Luft möglichst gross zu gestalten, fand als Elektrode ein ziemlich engmaschiges, platinirtes Platindrahtnetz von ca. 20 qcm Oberfläche Verwendung, das genau in den Flüssigkeitsspiegel gebracht wurde. Man erhielt viel grössere Stromstärken (6 Milliamp.), gemessen an einem Torsionsgalvanometer von Siemens & Halske, mit 1 Ohm eigenem Widerstande, aber eine Wirkung von Katalysatoren war auch hier nicht zu beobachten, ebensowenig in alkalischer Lösung (Normalnatronlauge) mit Eisenoxydhydrat oder Manganhydroxyd, wo überhaupt nur minimale Ströme auftraten.

Bei höherer Temperatur in einem Elemente: Kupfer | Normalschwefelsäure | platinirtes Platindrahtnetz enstanden stärkere Ströme, und zwar (gemessen am Torsionsgalvanometer):

bei gewöhnlicher Temperatur	6 Milliampère.
„ 70° C.	12 „
„ 80° „	15 „
„ 90° „	20 „
„ 95° „	25 „

Endlich ist noch über in gleicher Weise angestellte Versuche mit einer Silberdrahtnetzelektrode zu berichten. Das Netz wurde zuerst durch Eintauchen in ein Gemisch von Kaliumbichromatlösung und Salzsäure mit Chlorsilber überzogen, dieses dann elektrolytisch reduzirt, so dass das Netz mit Silberschwamm bedeckt war. Dieser wirkte aber viel schwächer Sauerstoff übertragend als Platinschwarz; man konnte nur Ströme bis 0,8 Milliampère erhalten; katalytische Wirkungen waren auch hier nicht zu bemerken.

Als das Silbernetz auch noch platinirt war, bekam man in gleicher Versuchsanordnung, also bei ca. 20 Ohm Widerstand, einen

äusserst konstanten Strom von 3 Milliampère bei einer Klemmenspannung von 0,06 Volt. Beim Zuschalten eines Widerstandes von 200 Ohm waren nur mehr 0,3 Milliampère und 0,12 Volt zu beobachten, also bedeutend weniger als bei einer Platinelektrode. Bei geringem äusseren Widerstande war dagegen fast kein Unterschied zwischen platinirtem Silber und Platin zu bemerken, im Gegentheil, die Silberelektrode zeigte konstantere Ströme.

Ein Gaselement, in welchem Schwefelwasserstoff an der Anode und Luftsauerstoff an der Kathode elektrolytisch aufeinander einwirken sollen, bringt Payson (U. S. A. P. Nr. 567721 vom 15. September 1896) in Vorschlag.

Er leitet zu diesem Zwecke in ein mit Ammoniak- oder Schwefelammoniumlösung gefülltes und mit einer unlöslichen Elektrode versehenes, geschlossenes, poröses Gefäss Schwefelwasserstoff unter Druck ein, während in eine alkalisch gemachte, das poröse Gefäss umgebende Lösung Luft oder andere oxydirend wirkende Substanzen eingeführt werden. Der Behälter für diese Lösung ist ebenfalls mit einer unlöslichen Elektrode versehen und bis auf ein Gaszuleitungsrohr fest verschlossen. Die überschüssigen Gase aus beiden Zellen werden durch Sicherheitsventile abgeleitet.

Bucherer's Gaselement mit Kohlenoxyd- und Sauerstoffzuführung besteht nach dem D. R. P. Nr. 88327 vom 6. April 1895 aus einem schmiedeeisernen Gefäss *a*, welches die den Elektrolyten bildende geschmolzene Mischung von Na_2CO_3 und K_2CO_3 enthält. Es kann auch noch Li_2CO_3 verwendet werden. Die Elektroden sind hohl und bestehen wegen der grösseren Oberfläche am besten aus geschlossenen Röhren.

Die Kathode *b* ist beispielsweise aus Platin, welches Sauerstoff zu absorbiren im Stande ist, die Anode *c* dagegen aus Gusseisen oder Nickel hergestellt, da diese Metalle bei Rothgluth Kohlenoxyd zu lösen vermögen. Der Kathode *b* wird aus einem Behälter *d* der Sauerstoff, der Anode *c* aus einem Behälter *e* das Kohlenoxyd zugeführt. Beide Gase treten durch die Elektroden hindurch und vereinigen sich, wodurch ein elektrischer Strom entsteht, zu dessen Erzeugung eine geringere Menge von Kohle nöthig ist, als zur Erzielung eines gleichen Stromes mittelst einer Dampfmaschine und einer Dynamo. Der Elektrolyt bleibt bei dem Vorgang der Stromerzeugung unzersetzt und unverändert.

In grösserem Maassstabe ausgeführte Apparate brauchen keine ständige Wärmezufuhr(?) von aussen, während kleine Apparate, um den Elektrolyten geschmolzen zu erhalten, einer Heizung bedürfen.

Die Wandstärke der Elektroden muss gering sein. Um eine grosse Elektrodenoberfläche zu erhalten, kann man die Gaszuleitungsrohre in eine grössere Anzahl Rohre auslaufen lassen, wie z. B. in Fig. 27 in der Weise dargestellt ist, dass die von einem Ringrohr abgezweigten Rohre im Kreise angeordnet sind. Die beiden in dieser Weise ausgebildeten Elektroden werden konzentrisch in einander gestellt, jedoch so, dass sie sich nicht berühren. Wie Figur 28 zeigt, kann man auch mehr als ein Paar Elektroden in einander stellen und wechselt immer eine Kathode *b* mit einer Anode *c* ab. Die Kathoden sind unter einander verbunden, ebenso die Anoden. Zwei verschiedenpolige Elektroden dürfen sich jedoch nicht berühren.

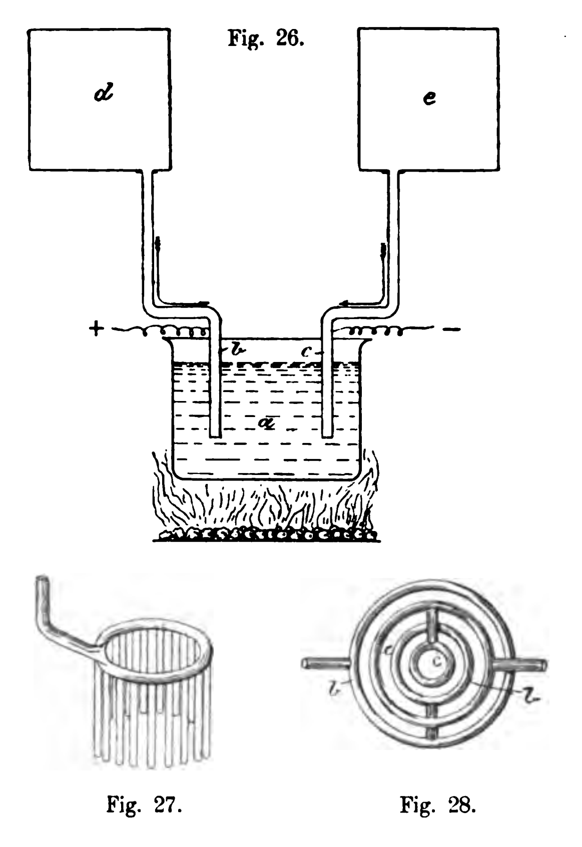


Fig. 26.

Fig. 27. Fig. 28.

Anstatt den Sauerstoff als solchen durch ein durchlässiges Metall an der Kathode zuzuführen, kann man denselben auch einem mit der flüssigen Masse in Berührung befindlichen metallischen Superoxyd zuführen.

Das Superoxyd giebt einen Theil des Sauerstoffes zur Oxydation des CO ab und nimmt dann immer wieder neuen Sauerstoff zur Regeneration an. Das Superoxyd — event. auch ein Oxyd — dient alsdann in bekannter Weise als Sauerstoffüberträger. Es nimmt den Sauerstoff aus der Luft und überträgt ihn zur Oxydation des CO. Das Superoxyd wird in diesem Falle in eiserne Rahmen gefüllt, nach Art der Sammlerplatten.

Bezüglich des Wirkungsgrades dieses Elementes giebt der Erfinder nur an, dass derselbe nicht so günstig sein kann, wie bei der Ver-

wendung eines wässerigen Elektrolyten, der der beständigen Erhitzung nicht bedarf; denn in dem vorliegenden Gaselemente wird begreiflicher Weise eine ziemlich grosse Wärmemenge zur Erhaltung der Schmelztemperatur des Carbonatgemisches verbraucht.

E. Andreas (Zeitschrift für Elektrochemie **3.** 188) baut Gaselemente aus zwei Platindrahtnetzen, welche durch einige mit einem Elektrolyten getränkte Fliesspapierscheiben von einander getrennt sind; durch geeignete Einrichtungen lässt man auf die beiderseitigen Drahtnetze die Depolarisatoren einwirken. Diese Elementform zeichnet sich durch geringen inneren Widerstand aus und liefert mit Leuchtgas und Luft, Wasserstoff und Sauerstoff, endlich Wasserstoff und Chlorgas ziemlich ansehnliche Ströme, so im letzten Falle bei Drucksteigerung auf ungefähr 3 Atmosphären 1 A. bei 1,5 V. Klemmenspannung. Der hohe Preis des Platins steht jedoch der praktischen Anwendung solcher Elemente entgegen und es wurden deshalb auch Versuche mit Kohlenelektroden ausgeführt. Frühere Versuche hatten gezeigt, dass die Kombination $CuCl \mid CuCl_2 + Cl_2$ zwischen Kohlenelektroden einen konstanten Strom von 0,6 V. Spannung liefert, solange unoxydirtes Kupferchlorür in Lösung ist; es handelte sich also darum, durch ein reduzirendes Gas die Kupferchlorürlösung stets wieder in den Anfangszustand zurückzuführen. Mit Kohlenoxydgas gelang das zwar nicht, wohl aber mit Schwefligsäureanhydrid, während gleichzeitig das Chlor sich durch Einpressen atmosphärischer Luft gut ersetzen liess.

Dies wäre eine Form, um Elektricität auf chemischem Wege zu erzeugen, deren Rentabilität in der Praxis gar nicht einmal so ganz unwahrscheinlich ist, zumal wenn man berücksichtigt, dass die Anlagekosten und Unterhaltungsmaterialien sehr billig sind. Anders ist die Sache mit dem Grenzzustande. Das Endprodukt wäre Schwefelsäure, gemischt mit Salzsäure und Kupferchlorid, und da ist der Kostenpunkt der Trennung dieses Gemisches in Rechnung zu ziehen.

Gelänge es, das Zwischenglied Kupferchlorür und Kupferchlorid zu umgehen, so wäre ein bedeutender Vortheil errungen; allein es zeigte sich, dass die rein chemische Depolarisation, also die mit vorheriger chemischer Bindung des Depolarisators an die Elektrode oder den Elektrolyt, der physikalisch-chemischen Depolarisation bei Entnahme starker Ströme bedeutend überlegen ist.

Leitet man z. B. in verdünnte Schwefelsäure schweflige Säure einerseits und Chlor resp. Sauerstoff andererseits ein, und verwendet diese beiden Gemische an Kohlenelektroden zur Depolarisation, so

ist diese viel weniger intensiv, als bei der chemischen Bindung beider Gase an die Kupfersalzlösungen. Immerhin ist aber auch hier ein Erfolg möglich, wenn man, wie oben beim Platinnetz geschehen, höhere Drucke anwendet.

So ergab sich bei Verwendung zweier Kohlenrohre in verdünnter Schwefelsäure mittelst Durchpressung von Chlor durch das eine und Schwefligsäureanhydrid durch das andere bei 1 Ohm Widerstand eine Klemmenspannung von 0,5 V. Hierbei wäre das Endprodukt nur noch Schwefelsäure und Salzsäure, und es steht zu hoffen, dass bei Anwendung grösserer Elektroden — die obigen hatten nur 160 mm Länge und 35 mm Durchmesser — noch bessere Ergebnisse erzielt werden; das Endprodukt wäre nur Schwefelsäure allein, also unmittelbar technisch verwendbar, wenn das Chlor sich durch Luft ersetzen liesse.

In einem Vortrage vor den chemischen und elektrotechnischen Gruppen des Franklin Institute am 26. Mai 1896 entwickelte C. J. Reed (Journal of the Franklin Inst. 1896, Bd. 142, S. 1) seine Ansichten über die Umwandlung der Energie des Kohlenstoffs in andere nutzbare Formen. Hier seien nur diejenigen Darlegungen kurz wiedergegeben, welche sich auf das Problem eines Gaselementes mit unangreifbaren Elektroden beziehen. Alle Elemente mit einer angreifbaren Elektrode leiden unter dem Nachtheil, dass die Energie, welche das galvanische Element liefert, sich aus der Zerstörung eines wesentlichen Theiles des Elementes selbst ableitet.

Das ideale Element sollte aus zwei unzerstörbaren oder doch einigermaassen dauerhaften festen Leitern bestehen, die sich mit einem Elektrolyten in Berührung befinden. Der Elektrolyt dagegen sollte aus zwei, durch eine poröse Scheidewand getrennten Lösungen bestehen, von denen eine durch diese Scheidewand hindurchfliesst (?). Jede dieser beiden Lösungen sollte ein chemisches Reagens enthalten, welches bei der Berührung der Flüssigkeiten im Stande ist, sich in exothermischer Reaktion mit dem anderen Reagens zu verbinden.

Die arbeitende oder umformende Substanz sollte befähigt sein, bei möglichst niedriger Temperatur so auf Kohlenstoff einzuwirken, dass ohne erhebliche Energieentwicklung oder Energieabsorption eine unbeständige, leicht zu CO_2 oxydirbare Kohlenstoffverbindung entsteht. Dieselbe Substanz müsste ausserdem im Stande sein, mit dem Luftsauerstoffe bei möglichst niedriger Temperatur und ohne erhebliche Energieentwicklung oder Energieabsorption eine unbeständige Sauerstoffverbindung zu bilden. Diese zwei Verbindungen der

Umwandlungssubstanz, einerseits mit dem Kohlenstoffe, andererseits mit dem Sauerstoffe würden dann die wirksamen Reagentien des Elementes sein; sie sollten sich in dem kalten Elektrolyten bei ihrer Berührung, unter Bildung von CO_2 und unter Rückbildung der Umwandlungssubstanz, umsetzen können. Es sollten Vorkehrungen getroffen sein, dass der fortwährend aus dem Elemente abfliessende ausgenutzte Elektrolyt ebenso stetig durch regenerirte Lösungen ersetzt wird.

Eine solche Gruppe von Reaktionen liesse sich durch folgende Gleichungen ausdrücken, in denen T die Umwandlungssubstanz, C ein Aequivalent Kohlenstoff und O ein Aequivalent Sauerstoff darstellte:

1) . . . . . $T + O = TO$

2) . . . . . $C + T = CT$

3) . . . . $2TO + CT = CO_2 + 3T$.

Wie man sieht würden nur Kohlenstoff, Sauerstoff und die Umwandlungssubstanz erforderlich sein. Es entstände unter Verbrauch von Sauerstoff und Kohlenstoff Kohlensäure, während die Umwandlungssubstanz sich wieder zurückbildete.

Die zunächst zu beantwortende Frage, ob wirklich eine Umwandlungssubstanz gefunden werden kann, welche diesen idealen Anforderungen entspricht, bejaht Reed und giebt ein in einzelnen Theilen durchaus schematisches Beispiel.

„In den meisten Fällen gelangt man am besten zum Ziele. wenn man nicht genau den in den Gleichungen 1, 2 und 3 niedergelegten Vorgängen folgt, sondern indem man indirekt eine gleichwerthige Reihe von Reaktionen durchzuführen versucht.

Um diesen Kreislauf thermochemischer Methoden zu illustriren, wollen wir als Umwandler die beiden Stoffe Schwefel und Wasser, als Brennstoff Kohle und als Oxydationsmittel Luftsauerstoff in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen.

Der erste Schritt bestehe in der Verbrennung des Schwefels in Luft unter Erzeugung von Schwefeldioxyd, SO_2, und unter Entwicklung von 71000 Wärmeeinheiten:

$$S + O_2 = SO_2 + 71000.$$

Das bei diesem Vorgange entstehende SO_2 wird in Wasser eingeleitet, man erhält so den oxydirend wirkenden Elektrolyten. Etwas Schwefelsäure mag zugesetzt werden um die Leitfähigkeit zu erhöhen.

Die Verbrennungswärme des Schwefels wird auf die Retorte *R* (Fig. 29) übertragen. Durch den Stutzen *T'* wird die Retorte bei *F* mit Kohle beschickt, während durch *T* bei *I* etwas Schwefel gehalten

wird. Auf den Steinhaufen *J* schliesslich lässt man durch *T''* Wasser tropfen. Der zur anfänglichen Wärmeerzeugung dienende Schwefel wird bei *D* verbrannt. Durch *G* erfolgt die Luftzufuhr, während

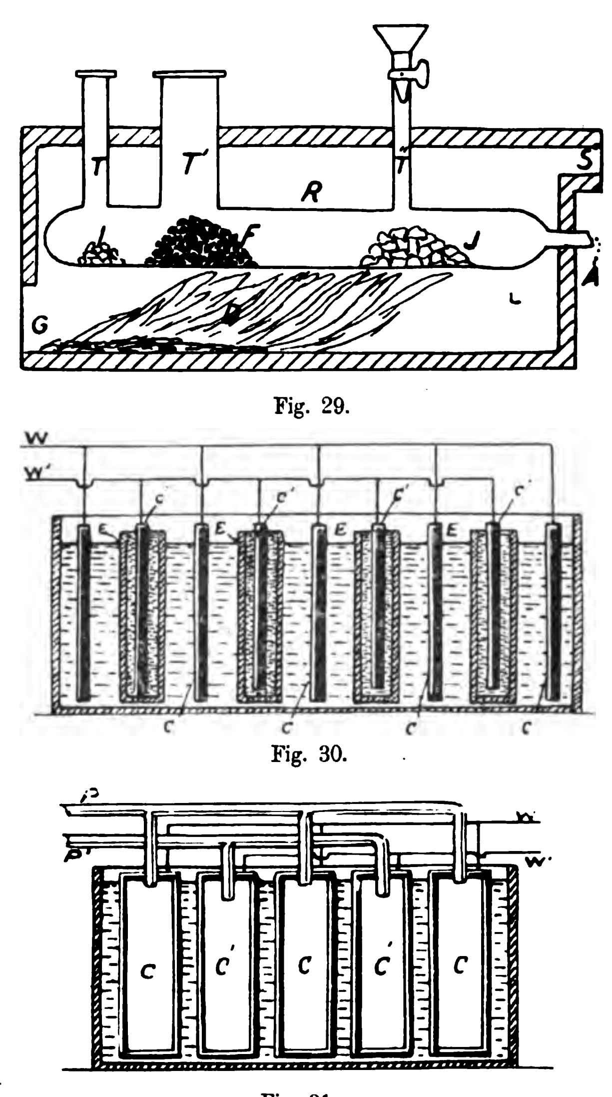


Fig. 29.

Fig. 30.

Fig. 31.

bei *S* das Schwefeldioxyd entweicht. Wenn die bei *F* liegende Kohle auf Dunkelrothgluth gebracht ist und mit den bei *I* sich entwickelnden Schwefeldämpfen in Berührung kommt, so bildet sich nach folgender Gleichung Schwefelkohlenstoff:

$$\underset{C}{97000} + \underset{S_2}{142000} + \underset{\text{Wärme}}{19000} = \underset{CS_2}{258000}.$$

Der Kohlenstoff enthält dem Sauerstoffe gegenüber 97000, das Schwefelmolekül S_2 142000 Einheiten molekularer potentieller Energie, der Schwefelkohlenstoff dagegen nur 258000 Einheiten. Also muss dieser Vorgang 19000 Einheiten äusserer Wärme absorbirt haben.

Kommen nun die Schwefelkohlenstoffdämpfe mit dem auf den heissen Ziegeln sich bildenden Wasserdämpfen bei *J* in Berührung, so findet hier eine Doppelumsetzung statt, welche unter Absorption von 14000 Wärmeeinheiten Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd liefert:

$$\underset{CS_2}{258000} + \underset{H_2O}{0} + \underset{\text{Wärme}}{14000} + \underset{2H_2S}{272000} + \underset{CO_2}{0}.$$

Die Endprodukte, H_2S und CO_2, entweichen schliesslich bei *A*. Der Schwefelwasserstoff kann in Wasser absorbirt werden, wodurch man den reduzirend wirkenden Theil des Elektrolyten erhält, oder es kann als Gas Verwendung finden.

Wir haben nun an Energie aufgewandt:

	Wärmeeinheiten.
3 Aequivalente Schwefel = 3 × 71000 . .	213000
1 Aequivalent Kohlenstoff	97000
Im Ganzen	310000
Wir haben in H_2S übergeführt	272000
Wärmeverlust im Ofen	38000

Die nächste Arbeit besteht nun darin, SO_2 und H_2S in gasförmigem Zustande zusammen zu bringen. Hier bietet sich ein schönes Beispiel spontaner Verbrennung bei niedriger Temperatur:

$$\underset{2H_2S}{270000} + SO_2 = \underset{2H_2O}{0} + \underset{3S}{213000} + \underset{\text{Wärme oder Elektricität.}}{59000}$$

Die ganze Aufgabe aller dieser Vorgänge hat also darin bestanden, 59000 von den 97000 im Kohlenstoff vorhandenen Energieeinheiten in Form von Wärme oder Elektricität abzuliefern.

Apparate, die zur Durchführung der Schlussreaktionen dienen können, sind in Figuren 30 und 31 abgebildet. In Fig. 30 befinden sich die Kohleelektroden *C* in Berührung mit einer der Lösungen entweder von SO_2 oder von H_2S, während die Kohleelektroden *C'* in die andere dieser Lösungen eingeführt sind. Die beiden Lösungen sind durch grosse Zellen *E* von einander getrennt.

Dem Apparat Fig. 31 können die Gase als solche zugeführt werden. Ein Gas wird durch die Rohrleitung *P* in das Innere der Kohleelektroden *C*, das andere Gas durch die Rohrleitung *P'* in die

ebenfalls hohlen Kohleelektroden C' befördert. Beide tauchen wieder in verdünnte Schwefelsäure ein. Drahtleitungen W und W' stellen in diesem wie in dem zuerst erörterten Falle den Stromkreis her. Wenn Gase benutzt werden, so sollten dieselben unter so starkem Drucke in die Hohlkörper eingepumpt werden, dass sie durch die Poren stetig in den Elektrolyten eindringen. Der während des Vorganges sich ausscheidende Schwefel wird durch Filtration oder Dekantation wiedergewonnen.

Unsere Energiebilanz steht nun so:

1 Atom Kohlenstoff verbraucht . . .	97 000	
3 Atome Schwefel verbrauchten . . .	213 000	
3 Atome Schwefel wiedererhalten . .		213 000
Wärmeverlust im Ofen		38 000
In elektrische Energie übergeführt . .		59 000
	310 000	310 000

Der Schwefel kann also aus der Rechnung fortfallen, so dass wir also Netto-Umsatz von einem Atome Kohlenstoff 59 000 Einheiten in elektrische Energie überführen, also eine Maximalmenge Energie von

$$E = \frac{59\,000}{97\,000} = 61\%$$

gewinnen könnten. Dieses Ziel wird aber praktisch nicht erreicht. Nach der Theorie mussten wir eine elektromotorische Kraft von

$$\frac{29\,000}{4 \times 23\,260} = 0{,}63 \text{ Volt}$$

erwarten; die höchste elektromotorische Kraft aber, welche ich im geschlossenen Stromkreise erreichen konnte, war 0,36 Volt, so dass der endliche Wirkungsgrad dieses Prozesses nicht 61, sondern

$$61 \cdot \frac{0{,}36}{0{,}63} = 35\%$$

beträgt.

Bis jetzt haben wir nur die chemischen Vorgänge berücksichtigt, welche in diesem Umwandlungsprozesse stattfanden. Wir dürfen aber auch die physikalischen Veränderungen nicht ausser Acht lassen. Ich meine hier die Zustandsveränderungen, welche die Stoffe erleiden. Während der Verbrennung geht Kohlenstoff aus dem festen in den gasförmigen Zustand über. Wenn ich seine Verbrennungswärme zu 97 000 Einheiten in Rechnung brachte, war in dieser Zahl die für seine Vergasung nöthige Wärme schon berücksichtigt. Dasselbe gilt von der für die Schwefelenergie benutzte Zahl 71 000. Die beiden Moleküle Wasser, welche in flüssiger Form in die Reaktion eintreten, bringen keine Molekular-Energie mit und es müssen daher im Ofen

19 200 Einheiten zur Verdampfung dieses Wassers zugeführt werden. Diese Energiemenge wird wieder frei, wenn der Schwefelwasserstoff und das Schwefeldioxyd bei ihrer Lösung in Wasser wieder verflüssigt werden, aber sicher kann dieselbe nicht in dem in Fig. 30 dargestellten Apparate nutzbar gemacht werden, da die Gase in Lösung gebracht wurden, ehe sie in den Apparat eintraten. Ob von dieser Energie irgend ein Theil in dem in Fig. 31 abgebildeten Apparate nutzbar gemacht wird, kann ich nicht sagen. Diese 19 200 W.-E. können praktisch aus den 38 000 in dem Ofen verloren gehenden Einheiten entnommen werden und brauchen nicht nothwendigerweise die oben für die Nutzleistung gegebenen Zahlen zu beeinflussen.

Obwohl ich diesem hier näher beschriebenen Prozesse keine besondere praktische Bedeutung beimesse, glaube ich, dass er **die einzige Richtung** anzeigt, in welcher wir wahrscheinlich wesentlichere Erfolge über die thermodynamischen Methoden erringen." — Hierzu sei zunächst bemerkt, dass auf das im Mai 1896 von Reed vorgeschlagene Gaselement mit Schwefelwasserstoff als reduzirendem, Schwefligsäureanhydrid als oxydirendem Bestandtheil im September desselben Jahres Payson ein amerikanisches Patent erhalten hat!

Recht interessant ist die Wandlung der Ansichten Reeds. Während er seiner Zeit die Versuehe von Borchers in oberflächlicher Weise besprochen und höchst abfällig kritisirt hatte, arbeitet er heute genau auf der Grundlage der von ihm bespöttelten Untersuchungen, und denselben Weg, welchen er, als ihn Borchers einschlug, für erfolglos erkannt haben will, hält er jetzt für den einzig richtigen.

Das im früheren (S. 91) als ein praktisch ganz werthloser Apparat gekennzeichnete Kohleelement von Jacques hat Veranlassung gegeben zu Untersuchungen, welche bezwecken, die thatsächlichen Vorgänge in derartigen mit geschmolzenen Elektrolyten arbeitenden Elementen aufzuklären. Solche Versuche veröffentlichte Thomas Andrews in „Industries and Iron" am 26. Juni 1896. Es sind hier die Resultate quantitativer Bestimmungen der bei verschiedenen Temperaturen herrschenden Verhältnisse tabellarisch zusammengestellt. Fig. 32 und 33 stellen die benutzten Apparate dar; die Temperaturen wurden mit einem Siemens'schen Wasserpyrometer gemessen.

Ein grosser Platintiegel *A*, an welchem der Platindraht *B* befestigt war, diente als Schmelzgefäss für das Salz *F*, in welches der Kupferdraht *C* eintauchte. Bei einigen Versuchen wurde dieser

Kupferdraht durch einen Zink- oder Eisenstab gleichen Durchmessers oder durch ein kupfernes oder eisernes Wasserleitungsrohr (Fig. 32) ersetzt.

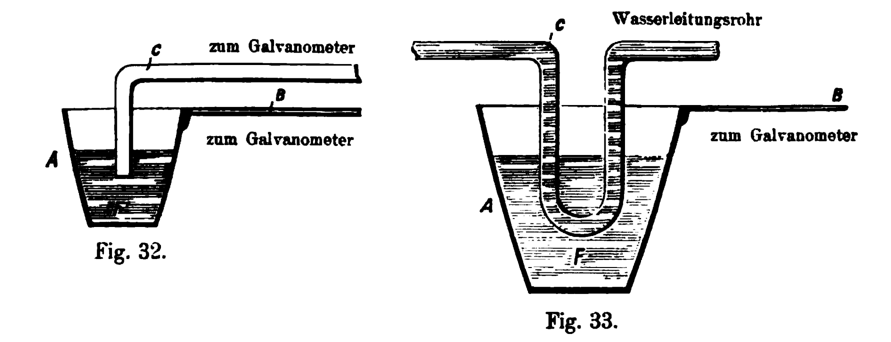


Fig. 32.

Fig. 33.

Tabelle A (S. 108 u. 109) enthält die Ergebnisse der Versuche bei konstanter Temperatur, Tabelle B (S. 110 u. 111) eine Beobachtungsreihe bei steigender Temperatur.

Die Tabellen zeigen, dass die Veränderungen, welche die E. M. K. erleidet, bei hohen Temperaturen oft sehr gross sind und Andrews folgert aus seinen Beobachtungen, dass elektrochemische und thermoelektrische Kräfte gleichzeitig im Spiele sind; namentlich die Versuche mit gekühlten Elektroden lieferten den klaren Beweis, wie allein die Temperaturdifferenz genüge, die normalen Verhältnisse in derartigen Ketten einfach umzukehren.

Zu ähnlichen Schlüssen kommt auch Reed, nur dass er noch entschiedener sich dafür ausspricht, dass man bei dem Jacques'schen Elemente es mit einer Thermokette, durchaus nicht mit einem galvanischen Elemente zu thun habe. (Industries and Iron, London, und Electrical Engineer, U. S. A.)

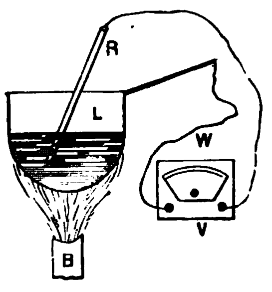


Fig. 34.

Der erste Versuchsapparat ist in Fig. 34 dargestellt. Er besteht aus einem Eisenblechtiegel L mit langem eisernen Griffe, an den ein Draht W gelöthet ist. Das freie Ende des Drahtes war mit einem Pole eines Weston-schen Voltmeters V verbunden. Der Tiegel war halb mit reinem Aetznatron gefüllt und wurde durch die Flamme eines Bunsenbrenners B erhitzt. Der andere Pol des Voltmessers war mittelst eines biegsamen Drahtes mit einem leitenden Stabe R befestigt, dessen Ende von Zeit zu Zeit in das geschmolzene Aetznatron eingetaucht wurde. Für R wurden Kohle-, Nickel-, Kupfer-,

Eisen-, Neusilber-, Blei- und Cadmiumstäbe benutzt. Die Ablesungen wurden möglichst schnell nach dem Eintauchen der Stäbe in das Quecksilber vorgenommen. Nach jeder Ablesung wurde der betr.

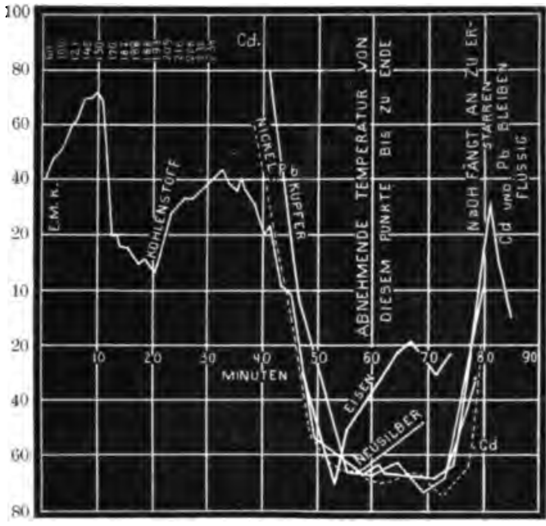


Fig. 35.

Stab wieder aus dem Bade herausgehoben, damit er abkühlen konnte. So wurden in Zeiträumen von je einer Minute von Beginn des Schmelzens bis zur höchsten Temperatur und dann wieder bis zum Momente des Erstarrens des Aetznatrons Voltmeterablesungen vorgenommen. Die Beobachtungsresultate sind in Fig. 35 graphisch zusammengestellt: Die Ordinaten stellen die E. M. K. dar mit der Einheit 0,01 Volt, während die Abscissen die vom Beginn des Versuches an verflossene Zeit darstellen. Die Temperatur stieg allmählich von 66° C., dem Schmelzpunkte des benutzten Aetznatrons, bis fast zur Rothgluth; sie wurde wieder reduzirt durch Mässigung und endliches Fortnehmen der Flamme.

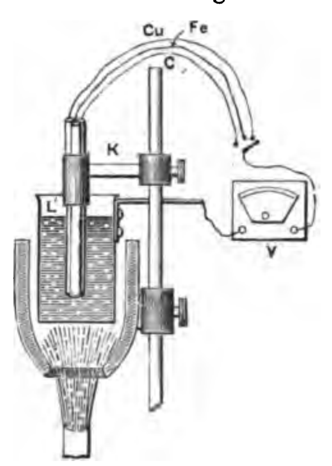


Fig. 36.

Um die mit den verschiedenen Stäben erzielten Resultate besser vergleichen zu können, wurden noch weitere Versuche mit dem in Fig. 36 abgebildeten Apparate angestellt. Als Schmelzgefäss diente hier ein cylindrischer Eisenblechtiegel von

Tabelle A.

Seit Beginn des Versuches verflossene Zeit in Minuten	Spalte I.		Spalte II.		Spalte III.		Spalte IV.	
	Geschmolzene und wiedererstarrte Pottasche, auf Platin und Kupfer bei 695° C. wirkend		Geschmolzenes Chlorkalium, auf Platin und Kupfer bei 811° C. wirkend		Geschmolzener Salpeter, auf Platin und Kupfer bei 630° C. wirkend		Geschmolzenes Kaliumchlorat, auf Platin und Kupfer bei 392° C. wirkend	
	1. Elektrochem. Stellung des Platins	2. E. M. K. in Volt	1. Elektrochem. Stellung des Platins	2. E. M. K. in Volt	1. Elektrochem. Stellung des Platins	2. E. M. K. in Volt	1. Elektrochem. Stellung des Platins	2. E. M. K. in Volt
	+	0,811	+	0,318	—	0,169	—	0,063
1	+	0,424	+	0,125	—	0,155	—	0,145
2	+	0,246	0	0	—	0,127	—	0,333
3	+	0,367	—	0,571	—	0,191	—	0,403
4	+	0,559	—	0,627	—	0,066	—	0,269
5	+	0,636	—	0,627	—	0,051	—	0,250
6	+	0,606	—	0,627	—	0,023	—	0,250
7	+	0,559	—	0,571	—	0,023	—	0,232
8	+	0,513	—	0,571	—	0,018	—	0,241
9	+	0,513	—	0,571	—	0,016	—	0,224
10	+	0,513	—	0,571	—	0,014	—	0,215
11	+	0,367	—	0,544	—	0,011	—	0,215
12	+	0,264	—	0,544	—	0,010	—	0,215
13	+	0,191	—	0,544	—	0,009	—	0,208
14	+	0,134	—	0,544	—	0,009	—	0,201
15	+	0,085	—	0,544	—	0,009	—	0,194
16	—	0,118	—	0,544	—	0,072	—	0,186
17	—	0,118	—	0,544	—	0,069	—	0,110
18	—	0,118	—	0,544	—	0,066	—	0,079
19	—	0,118	—	0,544	+	0,018	—	0,033
20	—	0,118	—	0,544	—	0,132	—	0,011
21	—	0,132	—	0,571	—	0,144	—	0,047
22	—	0,132	—	0,544	—	0,163	—	0,071
23	—	0,127	—	0,544	—	0,158	—	0,037
24	—	0,118	—	0,544	—	0,136	—	0,054
25	—	0,110	—	0,544	—	0,082	+	0,037
26	—	0,101	—	0,544	—	0,082	+	0,041
27	—	0,093	—	0,544	—	0,054	+	0,075
28	—	0,086	—	0,544	—	0,038	+	0,037
29	—	0,072	—	0,544	—	0,025	—	0,028
30	—	0,061	—	0,544	—	0,014	—	0,088
							0	0

Die Zeichen + und — in dieser Tabelle beziehen sich auf die positive

Tabelle A.

Spalte V.		Spalte VI.		Spalte VII.		Spalte VIII		Seit Beginn des Versuches verflossene Zeit in Minuten
Geschmolzenes Kaliumbisulfat, auf Platin und Kupfer bei 400° C. wirkend		Geschmolzenes Kaliumbisulfat, auf Platin und Zink bei 400° C. wirkend		Geschmolzenes Kaliumchlorat, auf Platin und Zink bei 392° C. wirkend		Geschmolzenes Kaliumbisulfat, auf Kupfer und Zink bei 400° C. wirkend		
1. Elektrochem. Stellung des Platins	2. E. M. K. in Volt	1. Elektrochem. Stellung des Platins	2. E. M. K. in Volt	1. Elektrochem. Stellung des Platins	2. E. M. K. in Volt	1. Elektrochem. Stellung des Platins	2. E. M. K. in Volt	
—	0,493	—	1,386	—	1,228	—	0,747	·
—	0,450	—	1,386	—	0,831	—	0,626	1
—	0,411	—	1,386	—	0,638	—	0,518	2
—	0,363	—	1,386	—	0,576	—	0,450	3
—	0,450	—	1,386	—	0,638	—	0,450	4
—	0,518	—	1,230	—	0,500	—	0,450	5
—	0,493	—	1,230	—	0,278	—	0,363	6
—	0,493	—	1,104	—	0,241	—	0,300	7
—	0,493	—	0,930	—	0,232	—	0,324	8
—	0,518	—	0,930	—	0,269	—	0,311	9
—	0,544	—	1,007	—	0,288	—	0,279	10
—	0,626	—	1,007	—	0,278	—	0,250	11
—	0,704	—	0,801	—	0,346	—	0,233	12
—	0,704	—	0,665	—	0,346	—	0,233	13
—	0,747	—	0,574	—	0,278	—	0,224	14
—	0,704	—	0,574	—	0,232	—	0,209	15
—	0,626	—	0,518	—	0,135	—	0,187	16
—	0,592	—	0,493	—	0,110	—	0,174	17
—	0,592	—	0,493	—	0,092	—	0,168	18
—	0,592	—	0,470	—	0,139	—	0,162	19
—	0,574	—	0,470	—	0,124	—	0,156	20
—	0,574	—	0,460	—	0,110	—	0,156	21
—	0,574	—	0,460	—	0,088	—	0,151	22
—	0,559	—	0,450	—	0,075	—	0,151	23
—	0,559	—	0,429	—	0,067	—	0,156	24
—	0,559	—	0,411	—	0,059	—	0,156	25
—	0,559	—	0,411	—	0,054	—	0,162	26
—	0,559	—	0,403	—	0,041	—	0,174	27
—	0,559	—	0,395	—	0,067	—	0,174	28
—	0,559	—	0,387	—	0,110	—	0,162	29
—	0,559	—	0,378	—	0,135	—	0,151	30

bezw. negative Stellung des jedesmal genannten Metalles.

Tabelle B.

Seit Beginn des Versuches verflossene Zeit in Minuten	Platin und Kupfer					
	Spalte I.			Spalte II.		
	Temperatur des Platins ° C.	Temperatur des Kupfers ° C.	E. M. K. in Volt und Stellung des Platins	Temperatur des Platins ° C.	Temperatur des Kupferrohres ° C.	E. M. K. in Volt und Stellung des Platins
5	695	435	0,444 +	549	31	0,920 +
6		485	0,462 +	—	31	0,788 +
7		535	0,412 +	—	31	0,728 +
8		580	0,323 +	—	31	0,685 +
9		619	0,301 +	—	31	0,621 +
10		658	0,338 +	—	31	0,563 +
15	845	845	0,226 +	879	29	0,664 +

etwa 50 mm Durchmesser und 60 mm Tiefe, bis zu einer Höhe von 50 mm mit unreinem Aetzkali gefüllt. Dieses Gefäss war mit einigem Spielraum in einen weiteren Graphittiegel eingesetzt, dessen

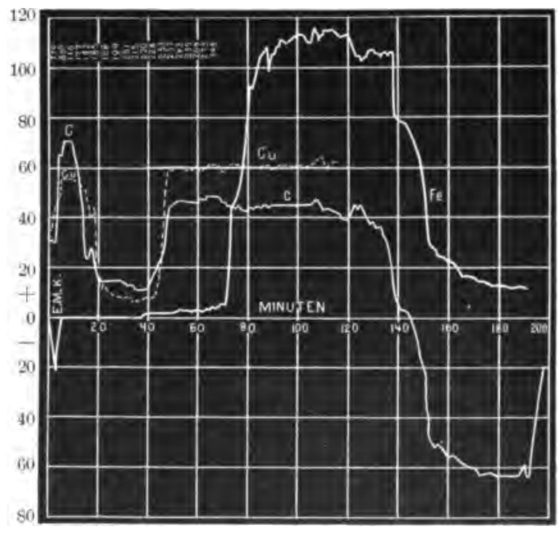


Fig. 37.

Boden entfernt war. Die Verbindung des Schmelzgefässes mit dem Voltmesser geschah wie bei dem ersten Apparate.

Drei durch Asbesthüllen von einander isolirte Stäbe, einer aus Kohle, einer aus Kupfer, einer aus Eisen, jeder 6 mm dick und 300 mm lang, tauchten mit ihren unteren freien Enden in das ge-

Tabelle B.

Platin und Eisen						Seit Beginn des Versuches verflossene Zeit in Minuten
Spalte III.			Spalte IV.			
Temperatur des Platins ° C.	Temperatur des Eisens ° C.	E. M. K. in Volt und Stellung des Platins	Temperatur des Platins ° C.	Temperatur des Eisenrohres ° C.	E. M. K. in Volt und Stellung des Platins	
694	429	0,243 +	549	27	0,535 +	5
	480	0,166 +	—	27	0,457 +	6
	532	0,142 +	—	27	0,435 +	7
	578	0,092 +	—	27	0,427 +	8
	616	0,052 +	—	27	0,390 +	9
	655	0,023 +	—	27	0,376 +	10
				27	0,304 +	
879	879	0,637	879	29	0,408 +	15

schmolzene Kali ein. Sie wurden von einer gemeinschaftlichen Klammer gehalten, waren aber einzeln durch je einen Draht mit den Kontakten eines Schaltbrettes verbunden, von dem wieder eine Leitung nach dem Voltmeter führte.

Fig. 37 enthält die Beobachtungen graphisch ausgedrückt. In dem Zeitraume zwischen der 44. und 89. Minute wurden auch Beobachtungen über das Verhalten von Kupfer-, Eisen- und Kohlestäben angestellt, welche kalt nur momentan in die Schmelzen eingetaucht wurden. Diese Messungen ergaben weit höhere Potentiale als die Messungen an den heissen Stäben (s. Fig. 38).

Das Durchschnittsergebniss aus sämmtlichen an den verschiedenen Stäben vorgenommenen Messungen war für:

	heiss	kalt
Kohlenstoff	0,41 Volt.	0,80 Volt.
Eisen	0,14 „	0,42 „
Kupfer	0,57 „	0,58 „

Wenn auch diese Zahlen nur qualitative Anhaltspunkte bieten, so zeigen sie doch in Uebereinstimmung, dass die erzielte elektromotorische Kraft mit der Temperaturdifferenz an den Berührungsstellen der metallischen Leiter mit dem Aetzkali wächst. Der Luftstrom, welchen Jacques gegen seine Kohlepole zu richten empfahl, hat jedenfalls dazu beigetragen, diese Temperaturdifferenz und damit die E. M. K. seines sogen. Kohleelementes zu erhöhen. Denn die Beobachtung, dass ein Leuchtgasstrom dieselbe Wirkung äussert, wie ein Luftstrom, spricht dafür, dass die Entstehung der E. M. K.

in diesem Elemente weder auf Oxydations- noch auf Reduktionswirkungen zurückzuführen ist.

Bei einem dritten Versuche waren die drei Stäbe durch ein zu einem engen U gebogenes Eisenrohr ersetzt. Der Boden des U tauchte in reines geschmolzenes Aetznatron, während ein kalter Luftstrom fortwährend durch das Rohr geschickt wurde. Die Resultate sind in Fig. 38 zusammengestellt.

Am Ende einer halben Stunde stellte sich heraus, dass Rothgluth nicht erreicht werden konnte, selbst wenn der Tiegel mittelst einer Gebläselampe erhitzt wurde; der durch das U-Rohr gehende Luftstrom wirkte zu stark kühlend. Es wurde daher nur eine E. M. K. von 0,40 Volt erreicht. Man entfernte nun einen Theil des Aetzkalis

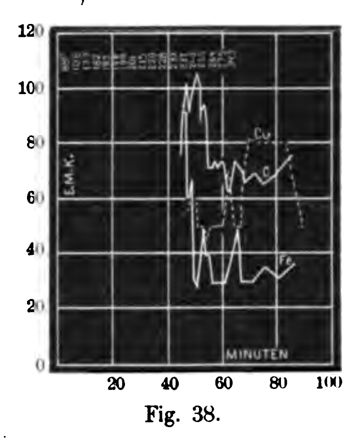


Fig. 38.

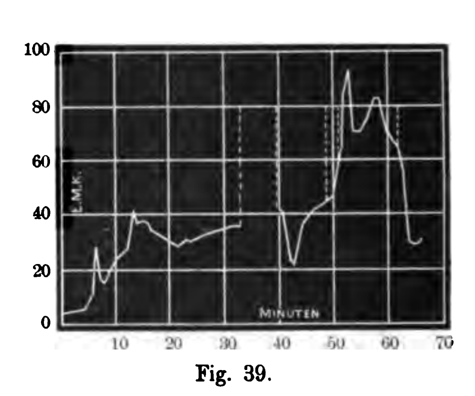


Fig. 39.

aus dem Tiegel und hob das U-Rohr so weit, dass es nur oben den Flüssigkeitsspiegel berührte. Die Temperatur stieg nun schnell auf lebhafte Rothgluth, wobei eine E. M. K. von 0,94 Volt erzielt wurde (s. Fig. 39).

Jedenfalls sind die Untersuchungen von Andrews und von Reed nur als Beiträge zur Lösung der schwebenden Fragen zu betrachten, keineswegs als entscheidende, erschöpfende Bearbeitungen; dazu sind die Verhältnisse viel zu komplizirt. Auch ist durchaus nicht abzusehen, weshalb Reed sich für berechtigt hält, lediglich auf thermoelektrische Ursachen die Beobachtungen zurückzuführen, während Andrews gleichzeitig auch elektrochemische Ursachen annimmt, was von vornherein wahrscheinlicher ist.

An die Berichterstattung über galvanische Elemente schliesst sich zweckmässig als Ergänzung der Litteraturnachweise eine Liste der in das Gebiet einschlägigen deutschen, amerikanischen und englischen Patente.

Liste der im Jahre 1896 patentirten Neuerungen an Elementen.

Deutsche Patente.

Moffat Nr. 85828.
Wunderlich Nr. 85829.
Boynton Nr. 86435.
Hulin Nr. 86459.
Justice Nr. 87465.
Jungnickel Nr. 87698.
Heil Nr. 88163.
Rowbotham Nr. 88240.
Wunderlich Nr. 88241.
Bucherer Nr. 88327.
Schmidt Nr. 88613.
Wunderlich (Thermoelement) Nr. 88645.
Shrewsbury und Dobell Nr. 88704.
Rowbotham Nr. 88710.
Vogt Nr. 89922.

Amerikanische Patente.

Olan Nr. 553719.
Williams und Hamrick Nr. 554043.
Kirlimann Nr. 554124.
Doe Nr. 554247.
Willms Nr. 554759, 554760, 554761.
Slocum Nr. 555056, 555058.
Crowdus Nr. 555303, 555304.
Jacques Nr. 555511.
Brewer Nr. 557048.
Boynton Nr. 557355, 557356.
Dusenburg Nr. 557779.
Minnis Nr. 557854.
Curtis Nr. 561204, 561205.
Cleland und Madden Nr. 561565.
Ortner Nr. 561810.
Fogalsang Nr. 561878.
Osgood Nr. 562019.
Boynton Nr. 563127.
Payson Nr. 567721.
Thomson, H. C. Nr. 568007.
Short Nr. 569591.
Gordon Nr. 570013.
Willms Nr. 572285.
Moffat Nr. 572438.
Holmes und Heath Nr. 572754.
Stephenson Nr. 573493.

Englische Patente.

Collins und Cogan Nr. 557 von 1896.
Fitzgerald und Bertay Nr. 1054 von 1896.
Willms Nr. 1238 von 1896.
Jacques Nr. 4788 von 1896.
Smith und Baring-Gould Nr. 6981 von 1896.
Schanschieff Nr. 8081 von 1895.
Shrewsbury, Marshall, Cooper und Dobell Nr. 8306 von 1895.
Ramson Nr. 8373 von 1895.
Shrewsbury, Marshall, Cooper und Dobell Nr. 8876 von 1895.
Menges Nr. 8905 von 1895.
Elliot Nr. 10792 von 1895.
Lesenberg Nr. 13079 von 1896.
Epstein Nr. 16569 von 1895.
Leitner und Reicher Nr. 18036, 18038 von 1895.
Whittemore Nr. 18549 von 1896.
Grindle Nr. 20505 von 1896.
Rowbotham Nr. 20823 von 1895.
Burnet Nr. 20925 von 1895.
Falle Nr. 22142 von 1895.
Iwanowski Nr. 24172 von 1895.

Akkumulatoren.

Immer noch sind die **Bleiakkumulatoren** die einzig technisch brauchbaren Ladungselemente und einstweilen deuten keinerlei Anzeichen darauf hin, dass ihnen der Platz streitig gemacht wird durch Akkumulatoren anderer Art.

Mit der Theorie der Bleiakkumulatoren befassen sich verschiedene Untersuchungen. Zunächst hat die schon aus dem Jahre 1895 stammende Diskussion zwischen Elbs und Schönherr einerseits und Schoop andrerseits ihren Abschluss gefunden (Zeitschr. f. Elektroch. **1.** 293. 473; **2.** 252. 273. 471). Schoop vertritt die Theorie von Darrieus, wonach an den positiven Elektroden beim Laden der Akkumulatoren Ueberschwefelsäure entsteht, welche die Bleioxyde und das Bleisulfat in Bleisuperoxyd überführt; sobald dies erfolgt ist, soll sich die entstehende freie Ueberschwefelsäure in Schwefelsäure und Sauerstoff zersetzen und dadurch die vollendete Ladung der Superoxydelektrode anzeigen. Danach wird also der Ueberschwefelsäure eine hervorragende Rolle zugeschrieben, ja dieselbe geradezu als das eigentlich wirkende Agens hingestellt. Den Beobachtungen von Elbs und Schönherr über die Bildung der Ueberschwefelsäure zufolge (dieses Jahrbuch 1895, 213) ist dies jedoch unstatthaft; denn bei den geringen Stromdichten, welche beim Betriebe der Akkumulatoren vorkommen, können sich überhaupt nur verschwindend geringe Mengen von Ueberschwefelsäure bilden, selbst bei so ungewöhnlich konzentrirter Säure von 33° Be = 1,3 spezifischem Gewichte, wie sie Darrieus anwandte.

Eine solche Säure ergab an einer Platinanode bei einer Stromdichte von 2800 A. auf den qm 24% der aus der angewendeten Elektricitätsmenge sich berechnenden Ausbeute an Ueberschwefelsäure; mindert man die Stromdichte auf 1300 für den qm herab, so entsteht eine nur noch qualitativ, nicht mehr quantitativ nachweisbare Spur von Ueberschwefelsäure; bei diesen Versuchen waren die Elektroden durch eine Membran getrennt, so dass Verluste durch Reduktion an der Kathode ausgeschlossen sind. Elektrolysirt man in einem gewöhnlichen Knallgasvoltameter Schwefelsäure von 1,15 spezifischem Gewicht, wie sie allgemein zur Füllung von Akkumulatoren dient, so erhält man bei einer Stromdichte von 4000 A. gar keine und selbst bei 10 000 A. Stromdichte nur erst geringe Mengen von Ueberschwefelsäure. Nun bleibt beim normalen Betriebe der Akkumulatoren die Stromdichte stets weit unter den soeben ange-

führten Werthen. Man kann Akkumulatoren ohne jede Störung mit ungewöhnlich niederen Stromdichten laden; so verläuft beispielsweise die Ladung einer Zelle von 80 A.-St. Kapacität mit einer wirksamen Oberfläche der Bleisuperoxydplatten von 20 qdm völlig normal mit einem Strome von 1 A., also mit einer Stromdichte von 5 A. Schon aus dieser Thatsache ersieht man, dass bei diesem Vorgange die Ueberschwefelsäure keine Rolle spielen kann.

Man könnte einwenden, die Versuche mit Platinanoden seien nicht maassgebend, weil in Folge einer katalytischen Wirkung des Platins die Ueberschwefelsäure in Schwefelsäure und Sauerstoff zerfalle, während sie an einer Bleianode die Bildung von Bleisuperoxyd bewirke. Diesem Einwande widersprechen die Versuche aufs bestimmteste. Denn einmal könnte man, falls das Platin eine erhebliche katalytische Wirkung auf Ueberschwefelsäure äusserte, mit einer Platinanode keine Anodenflüssigkeit von mehr als 500 g Ueberschwefelsäure im Liter gewinnen, wie dies ohne Schwierigkeit möglich ist. Andererseits vermag freie Ueberschwefelsäure auf Blei oder Bleisulfat gar nicht unter Bildung von Bleisuperoxyd einzuwirken, einerlei, welches ihre Konzentration sei. Taucht man eine blanke Bleiplatte in überschwefelsäurehaltige Schwefelsäure, so überzieht sie sich viel rascher mit Bleisulfat, als dies ohne die Gegenwart der Ueberschwefelsäure der Fall ist; aber zu keiner Zeit kann man irgend welche Bildung von Bleisuperoxyd bemerken, auch wenn nach Tagen noch Ueberschwefelsäure nachweisbar bleibt.

Damit nicht genug! Eine elektrolytisch mit Bleisuperoxyd überzogene Bleiplatte verliert in überschwefelsäurehaltiger Schwefelsäure allmählich diesen Ueberzug durch Umwandlung desselben in Bleisulfat unter Sauerstoffentwicklung. Die Beobachtungen, welche Schoop gelegentlich seiner Versuche mit Kaliumpersulfat gemacht hat, stehen damit nicht im Widerspruch. Es besteht nämlich die bemerkenswerthe Thatsache, dass die Alkalisalze der Ueberschwefelsäure Blei und Bleisalze in Bleisuperoxyd zu verwandeln vermögen. Im Akkumulator kommt aber nur eine Lösung von freier Ueberschwefelsäure in freier Schwefelsäure in Frage.

Das gelegentliche Auftreten nachweisbarer Mengen von Ueberschwefelsäure im geladenen Akkumulator ist wohl allgemein bekannt; allein dieselbe ist ein ganz nebensächliches Produkt und nicht befähigt, die von Darrieus ihr in Betreff der Bildung von Bleisuperoxyd zugeschriebenen chemischen Umsetzungen zu bewirken.

Gegen diese Darlegung hat Schoop Einwände erhoben, welche sich im Wesentlichen auf 3 Punkte beziehen. Fürs erste seien die Ver-

suchsergebnisse mit Platinelektroden unmittelbar auf die Vorgänge zwischen Bleielektroden übertragen worden; ferner sei unberücksichtigt geblieben, dass die Ueberschwefelsäure im Bleiakkumulator in aktivirtem Zustande, sozusagen im status nascens funktionire und endlich sei der weisse Niederschlag, welcher beim Vermischen der Lösungen von Bleinitrat und gewöhnlichem Ammoniumpersulfat ausfällt, als Bleisulfat angesprochen worden, obgleich er sich rasch verändere und bräune durch Bildung von Bleisuperoxyd.

Diese Einwände sind nicht berechtigt. Denn erstens bildet sich zwischen Bleielektroden unter allen möglichen vergleichbaren Umständen stets weniger Ueberschwefelsäure als zwischen Platinelektroden. Unter Umständen also, wo zwischen Platinelektroden nur wenig Ueberschwefelsäure sich bildet, muss sie im Bleiakkumulator noch spärlicher auftreten. Was man weiterhin unter Ueberschwefelsäure im Entstehungszustande sich vorstellen soll, ist schwer zu sagen, man müsste denn darunter die Reste $SO_2{<}^{OH}_{O-}$ oder $SO_2{<}^{O-}_{O-}$, d. h. die entladenen Säureionen der Schwefelsäure verstehen, und dass diese an einer Bleianode die Bildung von Bleisuperoxyd bewirken, ist selbstverständlich nirgends bestritten worden. Schliesslich ist der mit gewöhnlichem Ammoniumpersulfat in Bleisalzlösungen erhaltene weisse Niederschlag thatsächlich Bleisulfat; dass er sich beim Verweilen in der Mutterlauge bräunt, rührt einfach von dem darin gelösten Bleisupersulfat her, welches sich leicht zersetzt und dabei unter anderen Produkten Bleisuperoxyd bildet, das sich auf den Bleisulfatniederschlag absetzt und ihn bräunt; irgend etwas Auffälliges oder nährer Erklärung Bedürftiges haftet dem Vorgange nicht an.

Jedenfalls beweisen die Beobachtungen von Elbs und Schönherr, dass für die Reaktionen, auf welchen die Leistung des Bleiakkumulators beruht, die Ueberschwefelsäure bedeutungslos ist; dass sie an der Zerstörung des Bleigerüstes der Akkumulatoren betheiligt ist, wie Schoop wohl mit Recht annimmt, wird damit natürlich nicht bestritten. Auch gilt der Einspruch selbstverständlich nicht der ganzen, von Darrieus aufgestellten und von Schoop einstweilen vertretenen Theorie, sondern nur demjenigen Theile, welcher sich auf die Bleisuperoxydplatten bezieht.

Während die eben behandelte Streitfrage als erledigt gelten darf, sind in einer anderen Frage die Ansichten noch getheilt und das beigebrachte Thatsachenmaterial reicht noch nicht zu einer Entscheidung aus. M. Le Blanc giebt nämlich in seinem Lehrbuche der Elektrochemie (Leipzig 1896, bei O. Leiner) eine Theorie des

Bleiakkumulators und betrachtet darin den Uebergang 4-werthiger Bleiionen in 2-werthige als die Quelle der elektromotorischen Kraft des Elementes, eine Anschauung, der vom chemischen Standpunkte weder theoretische noch praktische Bedenken entgegenstehen. Liebenow dagegen sowie Löb sehen einen Vortheil darin, ohne die Annahme 4-werthiger Bleiionen auszukommen. Liebenow (Zeitschr. f. Elektroch. 2. 420) schliesst aus der Existenz von Verbindungen wie $Pb<^{OK}_{OK}$, $Pb<^{ONa}_{ONa}$, $Pb<^{OAg}_{OAg}$, $Pb<^{O}_{O}>Ca$, welche in wässeriger Lösung offenbar in die Anionen $Pb<^{O-}_{O-} = \overline{Pb}\overline{O}_2$ einerseits und die Kationen $2\overset{+}{K}$, $2\overset{+}{Na}$, $2\overset{+}{Ag}$, $\overset{++}{Ca}$ andererseits gespalten sind, dass ebenso auch Moleküle $Pb<^{O}_{O}>Pb$, bleiigsaures Blei möglich sind; diese können sich beliebig in die Ionen $\overline{Pb}\overline{O}_2$, $\overset{++}{Pb}$ oder $\overset{++}{Pb}$, $\overline{O}_2\overline{Pb}$ spalten, wobei die verschiedene Stellung des Pb andeuten soll, dass es gleichgültig ist, welches der beiden Bleiatome des Moleküls in das Anion oder Kation übergeht.

Bringt man Bleioxyd PbO mit Wasser zusammen, so sind hiernach folgende Ionenpaare möglich: $\overline{Pb}\overline{O}_2$, $\overset{++}{Pb}$; $2\overline{OH}$, $\overset{++}{Pb}$ und $\overline{OH}$, $\overset{+}{H}$. Da $\overline{Pb}\overline{O}_2$-Ionen thatsächlich existiren, so erscheint die Annahme berechtigt, dass sie unter diesen Umständen thatsächlich neben den anderen auftreten, wenn auch vielleicht nur in sehr geringer Menge.

Fügt man zu obiger Lösung irgend eine Säure, so werden sich zwar die Wasserstoffionen derselben zum grössten Theil der $\overline{Pb}\overline{O}_2$-Ionen bemächtigen, um nach dem Schema

$$\overline{Pb}\overline{O}_2 + 4\overset{+}{H} = 2H_2O + \overset{++}{Pb}$$

neutrale Wassermoleküle und $\overset{++}{Pb}$-Ionen zu bilden. Allein bei dem fortwährenden Zerfall und der Neubildung neutraler Moleküle und Ionen werden unter anderen immer wieder $\overline{Pb}\overline{O}_2$-Ionen entstehen, und wenn auch die Lebensdauer des einzelnen Individuums eine relativ sehr kurze sein mag, so werden doch zu jeder Zeit einige solche Ionen in der Lösung vorhanden sein.

Dieselben Ionen werden entstehen bei der Auflösung des Bleisalzes der betreffenden Säure in Wasser. So können $4H_2O$ und $2PbSO_4$ sich unter anderem in folgender Weise umsetzen:

$$(4H_2O;\ 2PbSO_4) = (4\overline{OH},\ 4\overset{+}{H};\ 2\overset{++}{Pb},\ 2\overline{SO}_4) =$$

$$= (PbO_2Pb,\ 2H_2O;\ 4\overset{+}{H},\ 2\overline{SO}_4) = (\overline{Pb}\overline{O}_2,\ \overset{++}{Pb};\ 2H_2O;\ 4\overset{+}{H},\ 2\overline{SO}_4) \text{u.s.w.}$$

Sind m, n, o, p, und q irgendwelche positive Zahlen, so sind in einer Bleisulfatlösung etwa folgende Anionen:

$$n \times Pb\overline{O}_2;\ m \times \overline{OH},\ (o + p) \times \overline{\overline{SO}}_4,\ q \times H\overline{SO}_4;$$

und folgende Kationen:

$$(n + o) \times \overset{++}{Pb} \text{ und } (m + 2p + q) \times \overset{+}{H} \text{ möglich.}$$

Unter den Zahlen m, n u. s. w. mag vielleicht eine vorhanden sein, welche sehr viel grösser ist als alle übrigen. Zur Berechnung der elektrolytischen Leitfähigkeit der Lösung ist es dann zulässig, alle übrigen zu vernachlässigen und nur diese zu berücksichtigen.

In gewissem Sinne unabhängig von diesen Zahlen und ihrem Verhältniss unter einander gestaltet sich jedoch das Resultat der Elektrolyse einer solchen Salzlösung, wenn man nur die Stromdichte mit Bezug auf die Elektrodenflächen klein genug wählt, um nicht mehrere Arten von Ionen an derselben Elektrode gleichzeitig auszufällen. In solchem Falle scheidet sich unbekümmert um die Zahl der vorhandenen Ionen stets dasjenige Ion zuerst aus, welches zu seiner Abscheidung die geringste elektrische Arbeit erfordert.

In Konkurrenz treten hier an der Kathode nur die beiden Ionenarten $\overset{+}{H}$ und $\overset{++}{Pb}$, von welchen erstere als Wasserstoffgas, letztere als metallisches Blei ausgeschieden werden. Von beiden erfordert das Blei zur Abscheidung die kleinere Arbeit, so dass zunächst nur dieses allein an der Kathode ausfällt.

An der Anode stehen zur Wahl: $\overline{Pb\overline{O}}_2$, $\overline{OH}$, $\overline{S\overline{O}}_4$ und vielleicht $H\overline{SO}_4$. Von diesen wird zunächst das $\overline{Pb\overline{O}}_2$ als Bleisuperoxyd abgeschieden.

Man kann die Ausscheidung eines dieser beiden Ionen oder auch aller beider verhindern, wenn man der Lösung weitere Ionen zusetzt, für welche die Arbeit der elektrolytischen Ausscheidung noch geringer ist, als für die obigen. Fügt man der Bleisalzlösung z. B. ein Kupfersalz hinzu, so wird am negativen Pol Kupfer an Stelle des Bleies niedergeschlagen, während an der positiven Elektrode wie vorher Bleisuperoxyd ausfällt. Da wir es nun in einer Lösung mit in fortwährender Zersetzung und Neubildung begriffenen Ionen und Molekülen zu thun haben, so werden nach der Ausscheidung durch den Strom $\overline{Pb\overline{O}}_2$-Ionen immer von neuem entstehen und in der Lösung vorhanden sein, so lange überhaupt Pb in derselben vorhanden ist. Es gelingt auf diese Weise sämmtliches Blei der Lösung als Superoxyd abscheiden. (Verfahren von Luckow.)

Setzt man zu der Lösung statt des Kupfersalzes Oxalsäure, so treten als neue Ionen $\overline{C_2\overline{O}}_4$-Ionen in ihr auf, welche leichter als die

$\overline{Pb}\overline{O}_2$-Ionen sich ausscheiden. Unter diesen Umständen wird sämmtliches Blei der Lösung an der Kathode als metallisches Blei ausgefällt, während sich an der Anode Kohlensäure entwickelt.

Die Vorgänge im Bleiakkumulator stellen sich hiernach wie folgt: Bei der geringen Löslichkeit der Bleisalze und dem geringen Dissociationsgrade des Wassers tragen die Ionen des Bleies wie des Wassers fast nichts zur Leitfähigkeit des Elektrolyten bei; die Leitfähigkeit wird vielmehr in völlig überwiegendem Maasse durch die Ionen der Schwefelsäure bedingt. Dagegen fallen, sobald ein Ladestrom von nicht zu erheblicher Intensität den Akkumulator durchfliesst, zunächst nur die Ionen $\overline{Pb}\overline{O}_2$ und $\overset{++}{Pb}$ aus, da hiermit die geringste Stromarbeit verbunden ist. Wegen ihrer geringen Menge würden dieselben jedoch in unmittelbarer Nähe der Elektroden sehr schnell erschöpft sein, wenn nicht aus dem an den Elektroden selbst angehäuften Bleisulfat nach der Fällung sofort neue Moleküle in Lösung gingen, durch deren Dissociirung Ersatz für die abgeschiedenen Ionen geleistet wird. Erst wenn alles Bleisulfat einer der beiden Platten durch den Zustand des Gelöstseins und der Ionisirung hindurchgegangen und im Bleisuperoxyd bezw. Bleischwamm übergeführt ist, scheiden sich bei weiterem Stromdurchgang an dieser Platte die am nächstleichtesten abscheidbaren Ionen aus, das sind die Hydroxyl- bezw. Wasserstoffionen.

Der hier geschilderte Vorgang, welcher in der fortwährenden Neubildung von $\overline{Pb}\overline{O}_2$- und $\overset{++}{Pb}$-Ionen aus Bleisulfat und Wassermolekülen und Abscheidung dieser Ionen an den Elektroden besteht, und der mit Hülfe äusserer Arbeit durch Vermittlung des elektrischen Stromes zu Stande kommt, verläuft dann hinterher im umgekehrten Sinne von selbst, sobald man durch Schliessung des betreffenden Stromkreises gestattet, dass ein elektrischer Strom entstehen kann, durch dessen Vermittlung eine entsprechende äussere Arbeit wiederum geleistet wird.

In einer späteren Mittheilung (Zeitschr. f. Elektrochem. **2.** 653) erbringt Liebenow den experimentellen Nachweis der Existenz von $\overline{Pb}\overline{O}_2$-Ionen. Die Verbindung PbO_2K_2 kann man in wässeriger Lösung entweder auffassen als eine Lösung des Doppeloxydes PbO, K_2O, welche im Wesentlichen nach dem Schema

$$Pb(OH)_2,\ 2KOH = \overset{++}{Pb} + 2\overset{+}{K} + 4\overline{OH}$$

in Ionen gespalten wäre, oder als bleiigsaures Kalium mit den Ionen

$$Pb\begin{matrix}<OK\\<OK\end{matrix} = 2\overset{+}{K} + \overline{Pb}\overline{O}_2.$$

Welche von beiden Auffassungen den Thatsachen entspricht, lässt sich durch einen einfachen Versuch leicht entscheiden. Denn im ersten Falle müssen die $\overset{++}{Pb}$-Ionen mit den $\overset{+}{K}$-Ionen in der Richtung des positiven Stromes wandern, im andern Falle dagegen die $\overline{PbO_2}$-Ionen in der dem positiven Stromlaufe entgegengesetzten Richtung; entweder wandern also Blei und Kalium innerhalb der Lösung miteinander zur Kathode, oder aber das Kalium geht allein zur Kathode, das Blei hingegen zur Anode.

Die Versuchsanordnung war folgende:

Drei Glascylinder von 25 mm lichtem Durchmesser wurden auf einer Seite mit einer Membran geschlossen, mit Normalkalilauge etwa 12 cm hoch gefüllt und in ein hohes Becherglas eingesetzt, welches mit Bleioxyd gesättigte Normalkalilauge enthielt. Als Diaphragma diente einfaches Baumwollgewebe, welches straff über die Oeffnungen gezogen, mit Gummiringen befestigt und hierauf mit Kalilauge von 1,4 spez. Gewicht so lange mercerisirt war, bis es bei einem Flüssigkeitsdruck von 20 cm keine Lauge mehr durchtropfen liess. In starker Lauge bildet die mercerisirte Baumwolle ein vorzügliches Diaphragma; in verdünnter Lösung wird sie allerdings mit der Zeit wieder durchlässig, doch tritt dies erst nach vielen Stunden ein, so dass sie für den vorliegenden Zweck, bei dem es auf ein möglichst dünnes, gut schliessendes, in Kalilauge genügend beständiges Diaphragma ankam, besonders tauglich erschien.

Die Höhe der Lauge in den Cylindern wurde dann mit Hülfe einer Pipette so abgeglichen, dass der Flüssigkeitsspiegel innen und aussen möglichst gleich hoch stand. In zwei der Cylinder waren dicke Platindrähte etwa 1 cm tief in die Flüssigkeit eingetaucht, welche als Elektroden dienten. Der dritte Cylinder war hinzugefügt, um das während der Elektrolyse durch Diffusion eindringende Blei zu bestimmen.

Als Stromquelle wurde die an eine grosse Akkumulatorenbatterie angeschlossene Lichtleitung von ca. 65 Volt Klemmenspannung, als Vorschaltwiderstand eine 25 kerzige Glühlampe für 110 Volt mit einem Widerstand von ca. 160 Ohm benutzt.

In dem Folgenden mag der mit der Anode versehene Cylinder der positive, der mit der Kathode versehene der negative und der dritte stromlose der neutrale Cylinder heissen.

Nach dem Einschalten ergab sich eine Stromstärke von 0,3 Ampère, welche 2 Stunden konstant blieb, hinterher jedoch auf 0,06 Ampère herabging.

Die Besichtigung des Apparates ergab nun, dass die Flüssigkeit im negativen Cylinder während des Versuches ein wenig (vielleicht $^3/_4$ mm) gestiegen, im positiven dagegen fast ebensoviel gesunken war; im neutralen Cylinder war eine Höhendifferenz zwischen innerer und äusserer Lösung nicht zu bemerken.

Hiernach wurde der Inhalt jedes Cylinders entleert, durchgeschüttelt und einer Probe aus jeder Lösung etwas Schwefelnatriumlösung mit folgendem Resultate hinzugefügt:

Die Lösung sowohl aus dem neutralen als auch aus dem negativen Cylinder zeigte nur eine leichte Bräunung, welche bei kalorimetrischem Vergleich kaum einen Unterschied erkennen liess. Dagegen trat bei der Probe aus dem positiven Cylinder ein ziemlich reichlicher, flockiger Niederschlag von Schwefelblei auf.

Der Versuch wurde mehrfach in abgeänderter Weise — z. B. mit umgekehrter Stromesrichtung, neuen Diaphragmen u. s. w. — stets mit ähnlichem Resultat wiederholt. Als Ursache des oben erwähnten ziemlich plötzlichen Stromrückganges ergab sich das Verschwinden des Kaliums aus der Nähe der zu wenig eingetauchten Anode, wodurch der Widerstand des Systems von ca. 50 Ohm auf 900 Ohm stieg.

Das Blei wandert also in alkalischer Lösung im Wesentlichen der Richtung des positiven Stromes entgegen. Diese Thatsache steht nur dann im Einklange mit den Ansichten, welche wir über die Art der Elektricitätsleitung elektrolysirbarer Körper besitzen, wenn das Blei im unzersetzten Elektrolyten negativen Ionen angehört.

Wir haben es hier also mit dem zweiten der beiden anfänglich aufgeführten Fälle zu thun, und das Vorkommen negativer PbO_2-Ionen in der Natur ist damit erwiesen.

Auf Grund dieser Thatsache, dass in alkalischer Lösung das Blei negative PbO_2-Ionen bildet, wird nunmehr ein zwar nicht quantitativ, aber qualitativ ähnliches Verhalten auch für beliebige Bleilösungen angenommen.

Darnach spaltet sich z. B. Bleinitrat in wässeriger Lösung nicht nur in gewöhnlicher Weise in Pb-Kationen und NO_3-Anionen, sondern es entstehen nebenher, wenn auch nur in geringer Zahl, weitere Ionen nach dem Schema:

$$2PbN_2O_6 + 2H_2O = \overset{++}{Pb} + 4\overset{+}{H} + \overline{PbO_2} + 4\overline{NO_3}.$$

Von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend schliesst sich Löb (Zeitschr. f. Elektrochem. **2.** 495) im Wesentlichen der Theorie

Liebenows an, nur neigt er, veranlasst durch Beobachtungen über die Elektrolyse von Bleisalzen organischer Säuren, zu komplizirten Ansichten über den Zerfall solcher Salze beim Zusammentreffen mit Wasser. Wie Liebenow, schreibt auch Löb der eigenthümlichen, chemischen Doppelnatur des Bleihydroxydes die Fähigkeit zu, sowohl Hydroxyl- wie Wasserstoffionen zu bilden, d. h. sowohl als Base wie als Säure zu funktioniren.

Durch diese Eigenschaft ist bei den neutralen Bleisalzen die Möglichkeit der hydrolytischen Dissociation gegeben. Unterwirft man ein Salz von der Zusammensetzung $(RCOO)_2Pb$ in wässeriger Lösung der Elektrolyse, so scheidet sich metallisches Blei und Bleisuperoxyd ab. Die erstere Erscheinung beweist das Vorhandensein einer Dissociation in Blei und Säurerest:

$$2\,(R\bar{C}OO)\,\big|\,\overset{++}{Pb};$$

das Auftreten von Bleisuperoxyd dagegen beweist nach Löb die Gegenwart von Bleisuperoxydionen, die nur in der Weise zu Stande kommen können, dass ein Theil des Salzes hydrolytisch dissociirt ist:

$$2\,(RCOO)\,2\,H\,\Big|\,Pb{<}^{O}_{O}\,\begin{matrix}H\\H\end{matrix}.$$

Da bei geringen Intensitäten nur Blei und Bleisuperoxyd sich abscheidet, unter bestimmten Verhältnissen ohne Gasentwicklung, so bleibt für den Fall, dass gerade die eine Hälfte des Salzes elektrolytisch, die andere Hälfte hydrolytisch gespalten ist, aus dem ersteren Bestandtheil der Säurerest 2 (RCOO), aus dem zweiten, dem hydrolytisch dissociirten Antheil der Säurerest, der Wasserstoff des dissociirten Wassers und der Wasserstoff aus dem durch hydrolytische Dissociation gebildeten Bleihydroxyd, welcher unter Abscheidung von Bleisuperoxyd in der Lösung verbleibt, also 2 · 2 (RCOO), 2 H, 2 H. Man sieht, dass (weil Blei und Bleisuperoxyd elektrisch äquivalent sind) unter diesen Verhältnissen die ganze Menge der Säure unverändert in der Flüssigkeit zurückbleibt, da die 4 Säurereste 4 Wasserstoffatome zu ihrer Regenerirung vorfinden.

Natürlich liegen im Allgemeinen die Dissociationsverhältnisse nicht so einfach; es ist jedoch gelungen, die Bedingungen für manche Salze aufzufinden, bei welchen thatsächlich die als Superoxyd gefällte Bleimenge genau gleich der als Metall gefällten ist. In diesem Falle, aber auch nur in diesem Falle, verläuft die Elektrolyse ohne jede Gasentwicklung.

Elbs (Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 70) macht darauf aufmerksam, dass die Existenz 4-werthiger Bleiionen $\overset{++++}{Pb}$ nicht minder sicher erwiesen ist, als die von Ionen $\overline{Pb}\overline{O_2}$. Thatsächlich kennen wir $\overline{Pb}\overline{O_2}$-Ionen, wie sie die Theorie von Liebenow und Löb fordert, nur in alkalischer, Ionen $\overset{++++}{Pb}$ dagegen auch in saurer Lösung. Nun hat man im Akkumulator keinen alkalischen, sondern einen sauren Elektrolyten; in saurer Lösung Ionen $\overline{Pb}\overline{O_2}$ anzunehmen, erscheint wenig wahrscheinlich und man wird sich mit einer derartigen Annahme nur befreunden, wenn zwingende Gründe dafür vorliegen. Schliesst man sich der Theorie von Le Blanc an, dass die Energiequelle des Bleiakkumulators auf dem Uebergange 4-werthiger Bleiionen in 2-werthige beruhe, so lässt sich eine ganz einfache Ansicht über die elektrochemischen Vorgänge im Akkumulator ableiten aus den bei der Elektrolyse essigsaurer Salze auftretenden Erscheinungen, wobei man nicht nöthig hat, zu der sehr verwickelten und nicht sehr wahrscheinlichen Anschauung von Löb über die Dissociation organischer Bleisalze zurück zu greifen.

In elektrolytischer Hinsicht zerfallen nach Elbs die Acetate in 3 Gruppen:

1. Solche, die an der Anode in der Hauptsache Aethan und Kohlensäure liefern.
2. Solche, die an der Anode wesentlich Sauerstoff liefern.
3. Solche, bei denen an der Anode überhaupt kein Gas auftritt.

Zur Gruppe 1 gehören die essigsauren Salze, deren Metall konstante Werthigkeit hat; der Hauptmenge der an der Anode verfügbar werdenden Säureionen bleibt bei hoher Stromdichte keine andere Wahl, als sich zu zersetzen.

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \end{matrix}\!\!>\!Zn = Zn + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,CO_2.$$

Gruppe 2 umfasst die Acetate 2- und 3-werthiger Metalle, bei welchen die Oxydsalze weniger beständig sind als die Oxydulsalze. Es tritt kein oder fast kein Aethan auf, weil unter geeigneten Bedingungen die verfügbar werdenden Säureionen Gelegenheit finden, sich an das in Lösung vorhandene Oxydulsalz zu addiren; sekundär zersetzt sich dann das Oxydsalz mit Wasser in Oxydulsalz, freie Säure und Sauerstoff:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \end{matrix} > Co + (CH_3 \cdot \bar{C}OO) = \begin{matrix} CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \end{matrix} > Co.$$

Cobaltoacetat   Cobaltiacetat

$$2(CH_3 \cdot COO)_3 Co + H_2O = 2(CH_3 \cdot COO)_2 Co + 2 CH_3 \cdot COOH + O.$$

In Gruppe 3 fallen die Metalle, deren Werthigkeit Säureresten gegenüber zwischen 2 und 4 schwankt und welche verhältnissmässig beständige Superoxyde bilden. Hier addiren sich primär die Säurereste und das entstandene Salz setzt sich sekundär mit dem Wasser um zu Superoxyd und Säure:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \end{matrix} > Pb + 2(CH_3 \cdot \bar{C}OO) = \begin{matrix} CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \end{matrix} > Pb;$$

Bleidiacetat   Bleitetraacetat

$$(CH_3 \cdot COO)_4 Pb + 2 H_2O = PbO_2 + 4 CH_3 \cdot COOH.$$

Die Bildung von Bleitetraacetat lässt sich bei der Elektrolyse von Bleidiacetatlösungen nur unter ganz bestimmten Vorsichtsmaassregeln gut beobachten; denn das Salz zersetzt sich mit Wasser ziemlich rasch; ist erst einmal eine irgend erhebliche Menge Bleisuperoxyd entstanden, so wirkt dies gewissermaassen als katalytische Substanz auf das Tetraacetat und man erhält als fassbare Substanz fast nur das Superoxyd und freie Essigsäure.

Bedenkt man, dass ausser dem Bleitetraacetat und Tetrapropionat auch das Tetrachlorid bekannt sind, so hat es gewiss nichts Befremdendes, 4-werthige Bleiionen als etwas leicht realisirbares anzusehen und die Bildung des Bleisuperoxydes in den Akkumulatoren im Sinne nachstehender Gleichungen sich vorzustellen:

$$PbSO_4 + (\overline{SO_4}) = Pb(SO_4)_2;$$
$$Pb(SO_4)_2 + 2 H_2O = PbO_2 + 2 H_2SO_4.$$

Hiernach ist an den positiven Platten der Akkumulatoren das Bleisuperoxyd als sekundäres Produkt aufzufassen; der Ladestrom erzeugt zunächst Bleidisulfat und dieses setzt sich weiterhin mit dem Wasser der verdünnten Schwefelsäure um zu Bleisuperoxyd und Schwefelsäure. Nernst (Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 78) präzisirt deshalb den Unterschied in den Theorien von Liebenow und von Elbs dahin, dass Elbs eine freiwillige Zersetzung des Disulfats, also einen irreversibeln Vorgang, der mit Verlust von freier Energie verbunden ist, annimmt, während nach Liebenow der Akkumulator reversibel arbeitet. Da im Interesse einer günstigen Entwicklung des Akkumulators wünschenswerth ist, dass man die beim Laden

hineingeschickte Energie beim Entladen wieder herausbekommt, so möchte schon aus diesen optimistischen Gründen Nernst sich der Theorie Liebenows anschliessen.

Die Folgerung Nernst's erkennt Elbs an mit dem Bemerken, dass thatsächlich ein Energieverlust beim Akkumulatorbetriebe eintrete, wie es seine Theorie verlange; man braucht eine höhere Ladespannung, als die Entladespannung ist, auch dann, wenn der Akkumulator nicht voll geladen wird. Die hineingeschickte Strommenge bekommt man annähernd wieder aus der Zelle heraus, nicht aber die Stromenergie; der Akkumulator arbeitet quantitativ bezüglich der A.-St., nicht aber bezüglich der V.-A.-St.

Einem Einwurfe Löb's gegen die Darlegungen von Elbs, nämlich dass bei sekundärer Bildung des Bleisuperoxydes dieses sich in der ganzen Flüssigkeit, nicht bloss an der Anode abscheiden müsse, tritt Küster (Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 77) gegenüber mit der Ausführung, dass das Hydroxyd des 4-werthigen Bleies, wie alle Hyperoxyde, eine sehr schwache Base sei, deren Salze hydrolytischer Spaltung unterliegen. Es wird sich also Tetrahydroxyd des Bleies in der Lösung befinden, welches anfangs nicht zur Abscheidung gelangt, sondern zunächst eine übersättigte Lösung bildet. Sobald aber erst etwas von der Substanz ausgeschieden ist, wird, wie immer bei übersättigten Lösungen, an der Kontaktstelle eine weitere Abscheidung erfolgen. Die Annahme, dass die Ausscheidung durch die ganze Flüssigkeit hindurch vertheilt erfolgen müsse, ist ein Irrthum. Denn die Abscheidung erfolgt schon bei homogenen übersättigten Lösungen zunächst meist an solchen Stellen, wo feste Körper mit der Lösung zusammentreffen; hier aber ist die Lösung gar nicht homogen, sondern natürlich am stärksten da übersättigt, wo die Bildung des Bleitetraacetates und damit die des Bleitetrahydroxydes stattfindet: an der positiven Elektrode. Deshalb wird sich auch hier das Superoxyd abscheiden.

Weitere Bemerkungen von Löb (Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 21 und **3.** 100) über die Darlegungen von Liebenow und von Elbs werden zweckmässig erst besprochen, wenn weitere Mittheilungen der genannten vorliegen.

Ein Vortrag von F. Vogel über neuere Fortschritte in der Akkumulatorentechnik (Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 67) bezieht sich auf die Bestrebungen, durch Zusatz von organischen Substanzen der wirksamen Masse der Platten an sich eine grössere Haltbarkeit zu geben, als es nach dem üblichen Verfahren, Mennige eventuell mit Zusatz von Bleiglätte mit Schwefelsäure anzurühren

und in mehr oder weniger künstlich gestaltete leitende Träger eingetragen, möglich ist. Als erster Vertreter dieses Systemes in Deutschland werden die Akkumulatoren von Hirschwald, Schäfer und Heinemann genannt (D. R. P. Nr. 80420, Nr. 82787 und Nr. 82792).

Die Erfinder verwenden zur Bindung der Bleioxyde vornehmlich Glycerin. Entweder soll letzteres einen Zusatz von Kaliumpermanganat oder von Buttersäure, Milchsäure, Hydracrylsäure oder dergleichen erhalten. Die so angerührte Masse wird in Gitterformen eingetragen und formirt. Messungen an solchen Akkumulatoren hat Vogel nicht angestellt, kann aber angeben, dass sich die Zellen in einer sich über vier Monate erstreckenden Betriebszeit mit einem elektrischen Wagen in Charlottenburg gehalten haben. Die Ladungen der Batterie sind unter Aufsicht eines Ingenieurs von Siemens & Halske ausgeführt, und die Aufzeichnungen der Direktion der Charlottenburger Pferdebahngesellschaft, welche mit grosser Genauigkeit geführt worden waren, ergaben das unzweifelhafte Resultat, dass eine einmalige Ladung der Batterie, etwa fünf Stunden lang, immer genügt hatte, einen zweitägigen Betrieb von je etwa 100 Wagenkilometern, also etwa 200 Wagenkilometern durchzuführen.

Die Akkumulatorenkonstruktion von Dannert und Zacharias (D. R. P. Nr. 84810 u. Nr. 86595) ist charakterisirt durch eine Entgasungseinrichtung und durch Verwendung einer mit Chromgelatine gehärteten aktiven Masse (D. R. P. Nr. 82789). An einem Probeakkumulator wurde eine Entladeprobe vorgenommen. Die positive Platte wog 2800 Gramm, das Gewicht der wirksamen Masse betrug 1600 Gramm. Bei einer Entlade-Stromdichte von etwa 0,5 Amp. auf das Quadratdecimeter der Gesammtoberfläche der positiven Elektrode betrug die Kapacität, berechnet auf 1 kg des positiven Elektrodengewichts, rund 63 Ampèrestunden, bezogen auf das kg des positiven Massengewichts, rund 100 Ampèrestunden.

Hammacher'sche Akkumulatoren, deren aktive Masse durch Zusatz von Phenolen gehärtet ist und welche in Gestalt sogenannter Masseplatten nur einen einfachen Rahmen als leitenden Träger besitzen, ergaben bei intermittirender Entladung rund 73 A.-St. für 1 kg positiven Elektrodengewichtes.

R. Linde härtet die aktive Masse durch Bitterstoffe, wie Aloin, Santonin u. s. w. und baut die Platten, je nach der beabsichtigten technischen Verwendung, als Masseplatten oder als gewöhnliche mit durchgehendem leitendem Träger. Vorläufige Versuche an einer

Platte mit durchgehendem Träger erwiesen bei einer Stromdichte von etwa 0,5 A. auf 1 qdcm Oberfläche eine Kapacität von 67 A.-St. auf 1 kg positiven Elektrodengewichts, etwa 104 A.-St. auf 1 kg positiven Massengewichts.

Zu diesen Ausführungen bemerkt Pollak, dass zwar oft die Kapacität in A.-St. auf 1 kg positiver Masse angegeben werde, doch sei dies unzweckmässig. Denn man braucht auf eine positive Elektrode, um sie benutzen zu können, ebenso viele Kilogramm negativer Elektrode. Ausserdem müssen diese beiden Elektroden in einem Gefässe untergebracht und mit einer genügenden Menge von Elektrolyt versehen sein. Aus diesen Gründen empfiehlt es sich, stets die Daten für den ganzen, gebrauchsfertigen Akkumulator anzugeben. Ferner zeigt die Erfahrung, dass die besten Ergebnisse von den reinsten Stoffen geliefert werden; je reiner das Blei, die Schwefelsäure und das Wasser, desto besser die Resultate auf die Dauer.

Sieg, Liebenow und Correns schliessen sich dem völlig an und bringen speziell dafür Beispiele, dass ein Zusatz von Glycerin zur aktiven Masse grosse Nachtheile mit sich bringt; überhaupt würden alle organischen Zusätze sehr rasch durch Oxydation zerstört, so dass binnen kurzer Frist in den Platten nichts mehr davon vorhanden sei, eine Angabe, der Vogel in dieser Allgemeinheit nicht zustimmen kann.

Interessante Mittheilungen über Vorgänge im Akkumulator macht Liebenow (Zeitschr. f. Elektrochem. 3. 71). Zunächst weist er auf die längst bekannte Thatsache hin, dass eine Bleiplatte, die mit Bleisuperoxyd oder auch mit Bleischwamm beschickt ist, um so grössere Kapacität bei hoher Stromstärke zeigt, je dünner sie ist. Wenn Untersuchungen gemacht werden über manche Akkumulatoren, so ist der Untersuchende oft über die Grösse der gemessenen Kapacität erstaunt. Der Grund liegt häufig darin, dass er ausserordentlich dünne Platten zu untersuchen hatte; es ist dies gerade in letzter Zeit vorgekommen.

So dünne Platten pflegen eine sehr kurze Lebensdauer zu haben, weswegen solide Fabrikanten sie im Allgemeinen nicht anfertigen.

Setzt man das Gewicht der aktiven Masse einer Bleischwammplatte gleich M, so würde man, wenn man die theoretische Kapacität der Platte erhalten könnte, zu setzen haben:

$$\frac{M}{3{,}87} = K,$$

worin K die Kapacität in Ampèrestunden bezeichnet. Diese Kapacität wird jedoch in der Praxis nicht erreicht; es zeigt sich vielmehr,

dass dieselbe von der Dicke der Platte wesentlich abhängig ist und ebenso von der Stromstärke.

Bei einer systematischen Untersuchung von Reihen unter sich gleichartiger, aber sehr verschieden dicker Platten ergab sich, dass man dem Einfluss der Dicke der Platte empirisch dadurch Rechnung tragen kann, dass man setzt:

$$\frac{M}{3{,}87 + ad} = K.$$

Hierin bedeutet d die Plattendicke. a ist eine Funktion von der Stromstärke i und dieser direkt proportional, somit $a = \alpha i$. Endlich hat man K für die Praxis noch mit einem Faktor γ zu multipliziren, da man die Entladung stets nur bis zu einer bestimmten Spannungsänderung zu treiben pflegt. Je grössere Spannungsänderung man zulässt, um so mehr nähert sich γ der Eins.

Man erhält also:

$$\frac{M}{3{,}87 + \alpha i d} = \gamma K.$$

α fällt etwas verschieden aus, je nachdem man das Material mehr oder weniger fest aufträgt. — Obige Formel giebt die Kapacität einer Platte in ihrer Abhängigkeit nicht nur von ihrer Dicke, sondern auch von der Stromstärke, mit welcher sie entladen wird. Je dicker die Platte ist und je höher die Entladestromstärke gewählt wird, um so mehr weicht die Kapacität von der vorhin genannten theoretischen ab; man erhält nur die Hälfte, ein Drittel oder noch weniger.

Die Abhängigkeit der Kapacität von der Stromstärke ist ja bekannt; jedoch wird noch auf einen besonderen Umstand hingewiesen.

In der Regel entlädt man für eine Kapacitätsprobe ein Element in der Weise, dass man es durch einen variabeln Rheostaten schliesst und die Stromstärke durch allmähliche Aenderung dieses Widerstandes konstant erhält. In dieser Weise kann man jedoch nur bis zur Klemmenspannung Null fortfahren. Um die Platten auch über diesen Punkt hinaus zu untersuchen, fügt man von vornherein eine grössere elektromotorische Kraft hinzu, etwa diejenige einer Dynamomaschine oder einer grossen Akkumulatorenbatterie, in deren Stromkreis das zu prüfende Element mit eingeschaltet wird. Man kann dann vermittelst eines Widerstandes unabhängig von den Vorgängen im Element selbst die Stromstärke beliebig lange konstant erhalten und gleichzeitig die Aenderung der Spannung der positiven und negativen Platten nach der Methode von Fuchs verfolgen.

Misst man gegen Zink, so beträgt die Potentialdifferenz zwischen diesem und der Bleischwammplatte am Anfang der Entladung etwa 0,4 V., während zwischen dem Zink und der Bleisuperoxydplatte etwa 2,4 V. Unterschied herrscht. Betrachtet man nun die Spannung der Bleischwammplatte, so bleibt sie lange Zeit fast vollkommen konstant; erst wenn das Ende der Entladung herannaht, wächst sie zuerst langsam, dann immer schneller, um schliesslich in rapidem Anstieg über die Potentialdifferenz zwischen Zink und positiver Platte hinauszugehen, wobei etwa 3 V. erreicht werden. In diesem Augenblick tritt an der Platte häufig lebhafte Sauerstoffentwicklung ein. Kaum aber ist der höchste Punkt der Spannung erreicht, so sinkt dieselbe wieder ebenso schnell auf rund 2,6 V. Es verläuft also hier der Vorgang äusserlich ganz so, wie Elbs in seiner Theorie des Akkumulators angedeutet hat. Auf 2,6 V. bleibt dann die Spannung lange Zeit nahezu konstant, um erst, wenn fast der ganze Bleischwamm in Superoxyd umgewandelt ist, 3 V. wieder zu erreichen; etwas früher — bei 2,7 bis 2,8 V. — beginnt die Sauerstoffentwicklung.

Bei der positiven Platte hat man im Grossen und Ganzen ähnliche Erscheinungen, doch sinkt hier die Spannung von Beginn der Entladung ab, wenn auch anfangs nur ausserordentlich wenig. Ebenso tritt der totale Abfall nicht so plötzlich auf, endlich fällt bei gewöhnlichen Stromstärken das „Ueber-das-Ziel-hinausschiessen“ der Spannung fort; nur wenn man verhältnissmässig hohe Stromdichten verwendet, findet man auch hier eine ähnliche Erscheinung. Liebenow hat sie sich stets als eine Art Fällungsverzögerung der Ionen — der bekannten Siedeverzögerung vergleichbar — gedeutet, möchte sich aber vorläufig jeder bestimmten Meinungsäusserung über die Ursache enthalten.

Merkwürdig ist nun, dass diese plötzliche Umkehr der Platte, wie sie soeben angedeutet wurde, in Uebereinstimmung mit obiger Formel schon zu einer Zeit eintritt, zu welcher z. B. der Bleischwamm noch nicht einmal zur Hälfte in Oxyd verwandelt ist. Es befinden sich also lange Zeit gleichzeitig Bleischwamm und Superoxyd offenbar schichtweise über einander gelagert auf derselben Platte. Oeffnet man den Stromkreis, während noch Bleischwamm im Ueberschuss vorhanden ist, so „erholt“ sich allmählich die Platte, d. h. Bleisuperoxyd und Bleischwamm setzen sich in Gegenwart von Schwefelsäure mit einander in Bleisulfat um, und nun tritt der Rest von Bleischwamm wieder in Wirksamkeit. Analoge Vorgänge finden an der positiven Platte statt.

Diese Reaktion ist äusserst charakteristisch und spielt offenbar eine grosse Rolle bei den soeben geschilderten Vorgängen.

Nimmt man ein Stück Bleisuperoxyd und ein Stück Bleischwamm, taucht sie in verdünnte Schwefelsäure und drückt sie innerhalb der Flüssigkeit fest gegen einander, so hat man offenbar ein kurz geschlossenes Element. Nichtsdestoweniger ist die Reaktion gering, da sich sofort an der Berührungsstelle eine Schicht nichtleitenden Bleisulfats bildet und die beiden in der Spannungsreihe um zwei Volt auseinander stehenden Körper mehr oder weniger gegen einander isolirt. Zieht man aus einem geladenen Akkumulator die Säure ab und füllt das ganze Element mit einem dicken Brei aus Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, so sollte man erwarten, dass sich das Element in kurzer Zeit in sich selbst entladen würde. Allein diese innere Entladung geht äusserst langsam vor sich. Ja man kann — natürlich mit miserabelem Nutzeffekt — eine Reihe von regelrechten Ladungen und Entladungen an einem solchen Elemente vornehmen, ehe es gänzlich seinen Dienst versagt.

Dieses Verhalten des Bleischwamms bei der Berührung mit Superoxyd in der Schwefelsäure ist es einmal, welches das gleichzeitige Bestehen von Bleischwamm und Superoxyd in den Platten bei einer so weitgehenden Entladung begünstigt. Es kommt hinzu, dass nach Verbrauch der Schwefelsäure im Inneren der Platte auch die Leitfähigkeit des Elektrolyten ausserordentlich klein wird, worüber beweisende Versuche vorliegen. Letzteres bedingt besonders die Abhängigkeit der Kapacität von der Stromstärke.

Noch ein weiterer interessanter Punkt wird berührt, nämlich die Frage: Löst Blei Wasserstoff, wenn auch in nicht grosser Menge? Es ist darüber schon viel gestritten, und das Verhalten der Bleischwammplatte spricht für diese Lösung. Befindet man sich in einem Raum, in welchem eine grössere Batterie geladen wird, so hört man gegen Ende der Ladung das zischende Geräusch, welches die Knallgasentwicklung verursacht. Plötzlich verstärkt sich dasselbe, es geht ein momentanes Rauschen durch den Raum, das auch dem Unachtsamen auffällt. Hierauf tritt Stille ein. Was ist geschehen? Die Maschine ist abgeschaltet, der Ladestrom ist relativ schnell unterbrochen. Verfolgt man die Erscheinung auf dem Experimentirtisch, so sieht man zunächst, dass im Augenblicke der Oeffnung des Ladestromes eine ganz abnorme Menge Wasserstoffblasen an der negativen Platte emporsteigen. Misst man gleichzeitig die Spannung der Platte gegen Zink, so findet man, dass dieselbe, welche während

der Ladung in Folge der Wasserstoffpolarisation sehr klein geworden ist, in demselben Augenblick plötzlich ansteigt.

Nach einiger Zeit aber sinkt dieselbe wieder, auf der Platte entstehen Wasserstoffperlen, bis plötzlich abermals ein Aufbrausen, verbunden mit einem rapiden Anstieg der Spannung erfolgt. Dieser Vorgang kann sich drei- bis viermal wiederholen. Woher stammt dieser Wasserstoff? — Noch mehr! Nachdem die Spannung zur Ruhe gekommen ist, kehrt man den Strom um, d. h. man stellt die Platte auf Entladung. Damit wird der Bleischwamm an seiner Oberfläche angefressen (in Sulfat verwandelt). Die Spannung (gegen Zink gemessen) steigt gleichzeitig schnell um einen kleinen Betrag, die Klemmenspannung des Elementes sinkt. Nach einer halben bis einer ganzen Minute aber beginnt die Klemmspannung wieder zu wachsen und die Ablesungen gegen Zink zeigen, dass dies von einem Fallen des Potentials der negativen Platte herrührt. Die Erscheinung ist so, als ob eine Wasserstoffpolarisation auf derselben sich bemerkbar mache. Freilich kommt es zu keiner Gasentwicklung, da der Strom die Wasserstoffionen in den Elektrolyten treibt, aber ganz wie bei der Ladung steigt nach einiger Zeit das Potential der Platte schnell wieder an, und es folgen noch mehrfache Fluktuationen, ehe das Potential konstant wird. Je länger man die Platte der Ruhe überlässt, um so kleiner werden diese Wellen und um so später tritt der erste Niedergang des Potentials ein. Nach 24stündiger Ruhe muss man bei den gebräuchlichen Stromdichten etwa zehn Minuten nach Beginn der Entladung warten, bis man dieselbe beobachtet.

Gelegentlich des oben referirten Vogel'schen Vortrages erwähnt Pollak (Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 74) über die Verwendung von Akkumulatoren zu Transportzwecken, dass jetzt beim Strassenbahnbetrieb eine Tagesleistung von 150 km verlangt und Garantie gefordert wird, dass ein Wagen täglich mindestens 100 km zurücklegt. Liebenow bemerkt dazu, dass es nicht nöthig ist, für den ganzen Tag Elektricität aufzuspeichern. Die Hagener Gesellschaft hat in Hannover und in Dresden solche Systeme; in Hannover sind 40 Wagen im Gebrauch. Die Einrichtung ist so, dass die Wagen in den Vorstädten mit Oberleitungen betrieben werden, während in Gegenden, wo die Oberleitung die Stadt verunzieren würde, dieselben Wagen von mitgeführten Akkumulatoren betrieben werden. Der Akkumulator wird fahrplanmässig unterwegs von der Oberleitung geladen. Für diese Aufladung, welche gelegentlich mit relativ sehr starken Strömen geschehen muss, hat die Gesellschaft zu einer be-

sonderen Art von Planté-Verfahren gegriffen. Diese Platten haben keine eingetragene aktive Masse, sondern eine sehr dünne und sehr fest haftende Plantéschicht. Es sind Gitterplatten ohne Ausfüllung der Zwischenräume; auf der sehr grossen Oberfläche des Bleiträgers sitzt die Planté'sche Superoxydschicht, welche auch bei hohen Stromdichten keinerlei Neigung zum Abblättern zeigt. Die nämlichen Platten können auch Anwendung finden, falls reiner Akkumulatorenbetrieb für Strassenbahnen gewünscht wird, da sie nicht bloss eine sehr starke Entladung, sondern auch eine sehr starke Ladung vertragen. Wenn man den Aufenthalt der Wagen an den Haltestellen etwas ausdehnt, so kann man in dieser Zeit die Batterie wieder laden. In Hagen ist eine solche Bahn im Betriebe; sie fährt durch die Stadt und am Ende werden die Akkumulatoren, ohne aus dem Wagen herausgenommen zu werden, in wenigen Minuten wieder geladen.

J. Zacharias (Zeitschr. f. Elektrochem. **2.** 499) ist durch langjährige Studien und Beobachtungen zu der Ueberzeugung gekommen, dass hauptsächlich die Gase, welche sich aus der aktiven Masse und auf der Berührungsfläche derselben mit dem Metallgerüste entwickeln, die Zerstörung der Akkumulatorplatten herbeiführen. Da die Gasentwicklung aber sich in keiner Weise beseitigen lässt, so muss es hauptsächlich darauf ankommen, sie möglichst zu fördern, d. h. für rasche und leichte Abführung derselben aus den Platten zu sorgen.

Welche Rolle die Entgasung spielt, lässt sich leicht an einer „Masseplatte" ohne Gaslöcher in der aktiven Masse beobachten. Trägt man in den Bleirahmen die aktive Masse fest ein, ohne etwa 100 Nadelstiche pro Quadratdecimeter in derselben anzubringen, so erhält man anscheinend nach der Formirung eine sehr gute Platte, bei der jedoch schon nach etwa der fünften Ladung ein Stück aus der Mitte herausfällt. Dies ist nicht der Fall, sobald man mit einer kräftigen Nadel eine genügende Anzahl von „Entgasungslöchern" in der aktiven Masse herstellt. Die Masseplatten formiren sich vom Rande aus in konzentrischen Zonen, da nur von hier aus durch den Bleirahmen der elektrische Strom zugeführt wird; während also die Randpartien schon fertig formirt sind, ist die Mitte noch nicht fertig, es entsteht auf der Grenzzone eine schädliche Spannung in der Masse und in Folge dessen auch leicht eine Zerstörung derselben. Je nach der Festigkeit und Porosität der formirten aktiven Masse tritt auch eine Zerstörung früher oder später, geringer oder stärker auf. Auch für die negativen Elektroden ist eine hinreichende „Entgasung" durchaus nöthig. In denselben lagert sich andernfalls der

Bleistaub so dicht, dass die aktive Masse von den Gasen förmlich aufgebläht wird, ihren Zusammenhang verliert und abfällt. Diese Thatsachen führten auch zu der neuen Konstruktion.

Es wird eine durch Zusatz organischer Substanz gehärtete Masse verwendet, deren tragendes und ableitendes Metallgerüst durchweg eine senkrechte Anordnung aller Theile besitzt.

Um die Entgasung der Platten bis zu den äussersten Konsequenzen durchzuführen, wurden auch geeignete Vorkehrungen nicht allein im Metallträger, sondern auch in der aktiven Masse selbst getroffen und bei stärkeren Platten sogar Kanäle in der aktiven Masse angebracht. — So hergestellte Platten fangen viel früher an beim Laden Gase zu entwickeln, als man dies bisher kennt, es entwickeln sich jedoch nur kleine Gasperlen, grosse rapide aufsteigende Gasblasen sind kaum vorhanden. Zufolge dieser Thatsachen findet selbst bei starker Beanspruchung der Platten kein Abtreiben der Masse vom Metallträger statt, sondern dieselbe ist mit dem letzteren stets in innigem Kontakt.

Die Kapacität der nach obigen Prinzipien hergestellten Platten beträgt z. Z. etwa 100 Ampère-Stunden pro Kilo eingebrachter aktiver Masse, oder pro positives Elektrodenkilo etwa 65 Ampère-Stunden, doch dürfte es möglich sein, dieses Resultat noch ganz bedeutend zu erhöhen. Die Platten gestatten eine Belastung von 1 bis 2 Ampère pro Quadratdecimeter Oberfläche der positiven Masse, auch sind Belastungen bis zu 5 Ampère beim Entladen zulässig. Zufolge der eigenartigen Herstellungsweise der aktiven Masse ist kein Rückgang der Kapacität zu befürchten. Eine Tendenz zur Sulfatirung ist nicht vorhanden, dieselbe lässt sich event. völlig beseitigen. Bei korrekt hergestellten Platten ist keine Neigung zum „Treiben“ der aktiven positiven Masse zu bemerken, und fällt in Folge dessen auch nichts von derselben ab.

Vor der British Association zu Ipswich hat der in England wohlbekannte Elektriker H. A. Earle einen Vortrag über Akkumulatoren gehalten, welchen P. Schoop in der Zeitschr. f. Elektrochem. **2.** 502—505 u. 518—522 eingehend bespricht. Es mögen hier die allgemeinen Ausführungen von Earle übergangen und nur Raum gewährt sein für die spezielle Darlegung der Bedingungen, welche das Verhalten des Akkumulators beeinflussen. Der Vortragende bezieht sich hier auf sorgfältig ausgeführte Kurven, welche einen Vergleich von Akkumulatoren verschiedener Herkunft und Fabrikationsweise gestatten. Er bestätigt dabei die jedem Fabrikanten geläufige Thatsache, dass für jeden bestimmten Akkumulatortypus nur eine

bestimmte Stromstärke für die Ladung am zuträglichsten ist und diese ganz verschieden für die verschiedenen Typen von Zellen ausfällt. Bei manchen Typen ist eine hohe Stromdichte bei der Ladung total ausgeschlossen und eine Ladungsdauer von 10 Stunden und mehr allein zulässig, wenn nicht der Nutzeffekt und die Dauerhaftigkeit des betreffenden Typus erheblichen Schaden erleiden sollen. Andere Typen dagegen können während 4 Stunden ohne den geringsten Nachtheil vollkommen geladen werden. Dieser grosse Unterschied zwischen den einzelnen Fabrikaten beruht hauptsächlich auf der Anordnung des aktiven Materiales, der Dicke der Schicht und der Methode der Erzeugung desselben; speziell ist es von grossem Einflusse, ob dasselbe mechanisch angebracht (Faure-Prozess) oder auf elektrolytischem Wege aus dem Bleiträger selbst erzeugt worden ist.

„Obschon die Art der Ladung und die Stromdichte, welche bei derselben eingehalten wird, unfehlbar auf die darauf folgende Entladung den grössten Einfluss ausübt, so haben doch die Entladungskurven ihre eigenen charakteristischen Merkmale, welche auch unabhängig von den Bedingungen bei der Ladung sind und speziell vom Plattentypus, der Stärke des Elektrolyts, der Entladungsstromstärke, der Temperatur und anderen Umständen abhängen.“

In Fig. 40 sind die Resultate niedergelegt, welche bei der Untersuchung der Kapacität bei verschiedenen Fabrikaten gefunden wurden; dabei ist auf der Ordinatenachse die Kapacität in Ampère-Stunden per 1 engl. Pfund Plattengewicht, auf der Abscissenachse die Dauer der Entladung in Stunden aufgetragen, und zwar für je eine positive und negative Platte zusammengenommen. Das Verhältniss vom Gewicht des aktiven Materiales zum Gewichte des Rahmens oder Trägers desselben ist leider bei den einzelnen Typen nicht angeführt und ebensowenig der Name des Erzeugers.

Die Kurve A wurde von Platten mit sehr porösem aktiven Materiale und 8 mm Dicke erhalten. Diese Kurve zeigt bis zu der Entladungsdauer von 12 Stunden eine langsame und stetig ansteigende Kapacität. Dieses Ansteigen der Kapacität mit der Entladungsdauer ist zweifellos dem allmählichen Eindringen der Säure in die Platten zuzuschreiben und auch theilweise der rapiden Sulfatation der Oberfläche bei den höheren Stromdichten.

Die Kurve B wurde von einem Elemente geliefert, bei welchem das aktive Material der positiven Platten in einer dünnen Schicht über eine grosse Oberfläche disponirt war, während die negativen Platten dieselben — wie die in dem der Kurve A entsprechenden

Elemente verwendeten — Platten waren. Immerhin ist das aktive Material in der positiven Platte bei diesem Elemente nicht aus der Masse des Trägers gebildet, sondern unabhängig von demselben angebracht worden. Die Kapacität bei diesem Elemente ist geringer wie bei dem vorigen, da der Träger bei den positiven Platten sehr schwer ist, aber die Stromausbeute auf die Gewichtseinheit von aktivem Material bezogen, ist grösser. Eine solche Platte, bei welcher das Superoxyd als dünne Schicht über eine grosse Oberfläche vertheilt ist, giebt ein Maximum von Kapacität bei verhältnissmässig grossen Stromdichten, da der Elektrolyt leichter zu dem aktiven Material zutritt und immer die nöthige Menge frischen Elektrolyts von der entsprechenden Konzentration zugänglich ist.

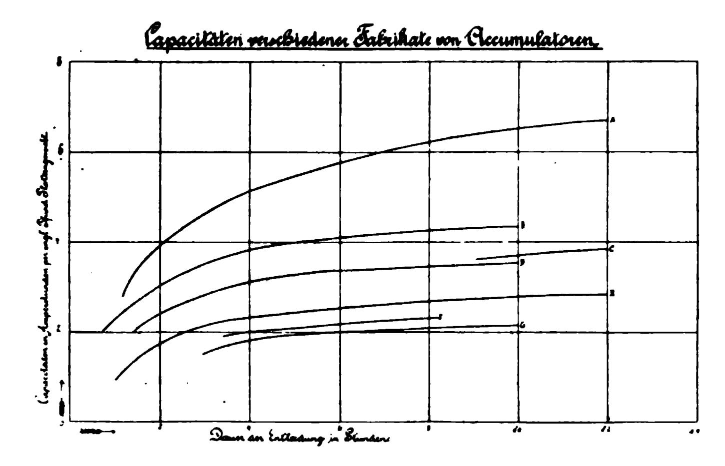


Fig. 40.

Kurve *C* zeigt die gleiche charakteristische Form wie die Kurve *A* und wurde auch von Platten erhalten, welche das gleiche Verhältniss zwischen Gewicht von aktivem Material und Träger hatten, wie in dem Elemente *A*, nämlich jedesmal ca. 30 % vom Plattengewichte an aktivem Material. Trotzdem giebt das Element *A* beinahe die doppelte Kapacität wie das Element *C*, was speziell auf die krystallinische und poröse Struktur des aktiven Materiales in den Platten des *A*-Elementes zurückzuführen ist.

Die Kurve *D* entspricht einem Elemente, dessen Platten gegossen und mit gerippten Oberflächen versehen sind und bei welchem das aktive Material aus dem Körper der Platten selbst gebildet worden ist. Die Kurve ist in ihrer Form derjenigen von *B* ähnlich, aber die Kapacität dieser Platten ist unterhalb derjenigen der bisher

besprochenen, was daher rührt, dass das Gewicht der positiven Platten ganz bedeutend grösser ist.

Die Kurve *E* wurde von Platten erhalten, deren Oberflächen sowohl als Querschnitt von lavaartiger Beschaffenheit sind. Die Kapacität ist hier abermals geringer wie bei den vorigen, wenigstens auf die Gewichtseinheit der Platten bezogen.

Noch geringere Kapacität giebt das der Kurve *F* entsprechende Element, welches aus gepasteten Seelenplatten aufgebaut war.

Am wenigsten Kapacität giebt das der Kurve *G* entsprechende Element, welches an der Oberfläche aus mit Paste versehenen schweren Platten bestand und bei welchem die Paste bloss den Zweck hatte, die Kapacität so lange zu erhalten, bis die während des Gebrauches des Elementes sich bildenden formirten Schichten die genügende Dicke erlangt haben. Der schon früher eintretende horizontale Verlauf der Schicht zeigt an, dass die Schicht von Paste sehr dünn ist.

Einen sehr beherzigenswerthen Vorschlag macht Earle über die Art und Weise, in welcher die Kapacität einer Batterie fixirt werden soll, speziell von Seite des Fabrikanten von Akkumulatoren.

Sehr oft findet man in den Kostenanschlägen über Akkumulatorenbatterien den Ausdruck Kapacität innerhalb 10 % Abfall der Spannung, wobei dann die Entladestromstärke in Ampère und die Entladezeit in Stunden noch mit angeführt wird. Nun handelt es sich darum, zu wissen, von welchem Punkte an der Abfall der Spannung gemessen werden soll. Die Entladungskurve einer Zelle oder Batterie ist unter anderem eine Funktion der Entladestromstärke, der Konzentration der Schwefelsäure, des inneren Widerstandes des Elementes, und namentlich auch der Behandlung, welche dasselbe vor der betreffenden Entladung erfahren hat. Es ist eine bekannte Thatsache, dass unmittelbar nach vollendeter Ladung die elektromotorische Kraft eines Akkumulators beträchtlich höher (bis 10 %) ist, als längere Zeit nach Unterbrechung der Ladung. In den Kurven, welche in Fig. 41 dargestellt sind, ist die elektromotorische Kraft ein und desselben Elementes bei verschiedenen Konzentrationen des Elektrolyten und zugleich der Verlauf der elektromotorischen Kraft des Akkumulators bei offenem Stromkreise während der nächsten 20 Stunden nach Unterbrechung der Ladung dargestellt. Schon hieraus ist ersichtlich, dass der Anfangspunkt, von welchem an der Abfall der Spannung gemessen werden soll, nach Belieben höher oder niedriger gewählt werden kann.

Hierzu bemerkt Schoop, dass einen weiteren Einfluss auf die elektromotorische Kraft des Akkumulators die Temperatur ausübt, doch fällt dieser in Folge des sehr geringen Temperaturkoeffizienten des Bleiakkumulators praktisch nicht in Betracht. Sehr in Betracht zu ziehen ist dagegen die Abhängigkeit der Kapacität von der Temperatur, indem zwischen den Grenzen von 20° C. und 0° C. von je 1° Temperaturerniedrigung die Kapacität auch rund um ca. 1 % abnimmt, bei gewissen Typen.

Die Klemmenspannung und elektromotorische Kraft des Akkumulators ist ebenfalls sehr abhängig von der Stromstärke, mit

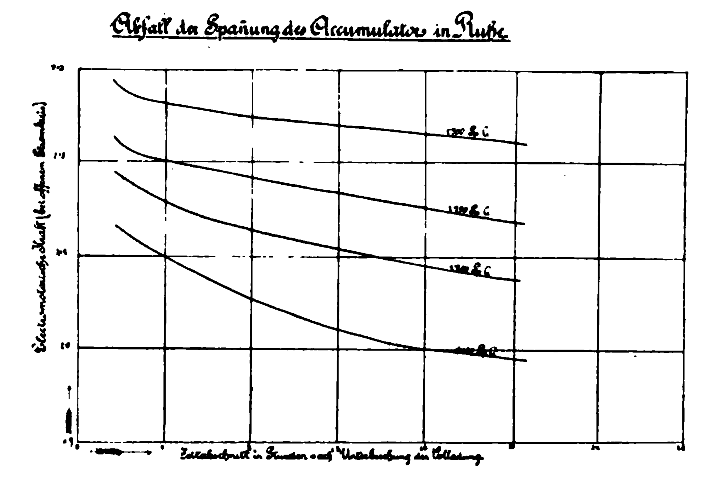


Fig. 41.

welcher derselbe entladen wird, und zwar derart, dass bei einer entsprechend hohen Stromstärke der Abfall der Spannung 10 % gegenüber derjenigen bei offenem Stromkreise betragen kann. Berücksichtigt man endlich noch den inneren Widerstand des Elementes, welcher in der allermannigfaltigsten Weise sich verändert und über dessen Aenderungen bis jetzt weder eine Gesetzmässigkeit noch eine Regel gefunden worden ist, so ist es sofort ersichtlich, dass es unmöglich ist, für ein und denselben Akkumulatorentypus die Kapacität dadurch festzustellen, dass die Ampère-Stunden der Entladung innerhalb einer gewissen Grenze des Spannungsabfalles gezählt werden.

Der Vortragende empfiehlt als den besten Weg, um die Kapacität einer Batterie sowohl vom Standpunkte des Verkäufers als des Käufers möglichst gerecht zu definiren, einfach die genaue Kapacität in Ampère-Stunden zusammen mit der am Schlusse der Entladung statthabenden Spannung der Batterie bei der betreffenden Entlade-

stromstärke anzugeben, und die Anzahl der Zellen der Batterie auszulassen. Dadurch erhält der Käufer der Batterie wirklich diejenige Elektricitätsmenge aus derselben, welche er braucht, und es ist dann Sache des Lieferanten, ob dieser vorzieht die Batterie bloss bis z. B. 1,85 Volt pro Zelle zu entladen, oder einen etwas kleineren Zellentypus zu verwenden und die Entladung bis zu 1,80 Volt zu treiben, wobei dann einige Zuschaltezellen mehr erforderlich werden. Die Anzahl der Zuschaltezellen ist für den Konsumenten von keinem Interesse, und der Fabrikant ist im Stande für jeden bestimmten Fall den billigsten Weg einzuschlagen.

Etwas schwieriger gestalten sich die Verhältnisse, wenn es sich um die Garantierung eines bestimmten Nutzeffektes einer Batterie handelt.

Wenn der Verfasser im Verlaufe seiner ausserordentlich interessanten Auseinandersetzungen erklärt, dass noch eine Zeit kommen werde, in welcher der Nutzeffekt von Batterien in derselben strikten Weise definirt und garantirt werden könnte, wie dies heutzutage schon bei der Uebernahme von Dynamomaschinen der Fall ist, so dürften dessen Erwartungen schon heutzutage in vielen Fällen vollkommen erfüllt werden, indem bei grossen Batterien, wie z. B. für die Verwendung von Centralbeleuchtungsstationen bereits durchgängig ein mittlerer Nutzeffekt für die betreffenden Batterien garantirt werden muss. Wenn schon die Kapacität eines Akkumulators durch Einhaltung der günstigsten Bedingungen auf eine künstliche Höhe gebracht werden kann, welche die beim praktischen Gebrauche nutzbare Kapacität bedeutend übersteigen kann, so gilt dies bezüglich des Nutzeffektes in beinahe noch höherem Grade. Bei Einhaltung konzentrirten Elektrolyts, mässig erhöhter Temperatur, geringer Entladestromstärke und vorgängiger beträchtlicher Ueberladung des Akkumulators mit hohen Stromdichten wird in der Regel das Maximum der Kapacität erhältlich sein. Unter diesen Umständen wird aber der Nutzeffekt der Zelle durchaus nicht sehr günstig ausfallen und noch ungünstiger, wenn keine vorgängige Ueberladung der Zelle, sondern eine einfache reguläre Ladung mit mässiger Stromstärke stattgefunden hat, und die Entladung in der Kälte mit hoher Intensität stattfindet. So ist es möglich, durch geeignete Wahl der Bedingungen bei Ladung und Entladung den Nutzeffekt eines Akkumulators von 100 % an abwärts bis auf ein beliebiges Minimum festzustellen. Nach Earle sollten bei der praktischen Verwendung innerhalb „raisonabler Grenzen“ 90 % Nutzeffekt auf Ampère-Stunden und ungefähr 80 % Nutzeffekt auf Watt-Stunden erhalten werden.

Die Konzentration des Elektrolyten hat, wie bereits erwähnt worden ist, einen erheblichen Einfluss sowohl auf die elektromotorische Kraft der Zelle als die Kapacität derselben. Sie ist aber auch auf die Dauerhaftigkeit des Akkumulators von nicht zu vernachlässigendem Einflusse, indem in stärkerer Schwefelsäure die Platten viel leichter sulfatiren und sulfatirte Platten viel schwieriger wieder in Ordnung zu bringen sind, als bei Verwendung von verdünnter Schwefelsäure. Es ist daher unerlässlich, für jeden Typus auf die sorgfältigste Weise die demselben zuträgliche Konzentration des Elektrolyten festzustellen. In Fig. 42 ist die Aenderung des Widerstandes von verdünnter Schwefelsäure mit der Konzentration

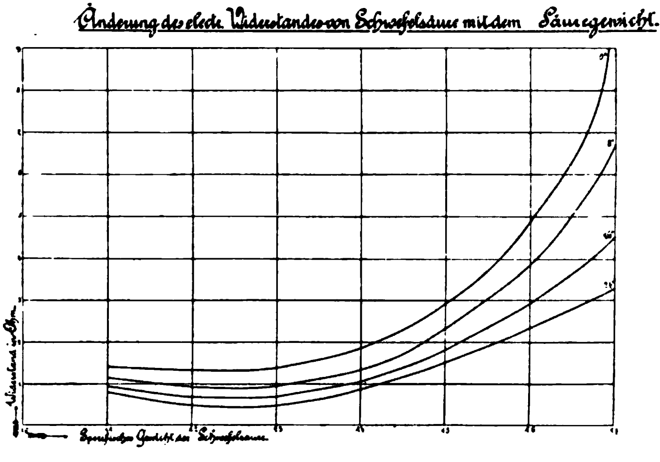


Fig. 42.

bei vier verschiedenen Temperaturen gegeben, nämlich bei 0°, 8°, 16° und 24° C.

Diese von Earle angegebenen Kurven stimmen nicht mit den genauen Messungen von F. Kohlrausch über den Widerstand von Schwefelsäure verschiedener Konzentration und von Grotrian über die Aenderung des Widerstandes verdünnter Schwefelsäure mit der Temperatur überein; das nämliche gilt für die in Fig. 43 gegebenen Kurven über die Abhängigkeit der Kapacität eines Akkumulators von der Dichte der Schwefelsäure in Bezug auf die Untersuchungen von Heim.

Die in Fig. 43 niedergelegten Kurven über die Variation der Klemmenspannungen bei der Entladung dürften ebenfalls bloss auf einen speziellen Typus und selbst bei diesem auf einen speziellen Zustand desselben Gültigkeit besitzen.

Die beiden Kurven in Fig. 42 und 43 entsprechen den mit zwei Elementen des Chloridtypus erhaltenen Resultaten, wobei die Kurve *A* mit einem Elemente mit 10 mm dicken Platten, die Kurve *B* mit einem Elemente mit 6 mm dicken Platten erhalten wurde. Jede Zelle wurde mit derselben Stromstärke pro Einheit-Plattengewicht, nämlich mit 0,45 Ampère per engl. Pfund Plattengewicht entladen. Das Verhältniss der Stromstärke der Entladung zur Gewichseinheit von aktivem Material war bei beiden Zellen ziemlich das gleiche, dagegen die Stromdichte, auf die Planflächen der Platten bezogen,

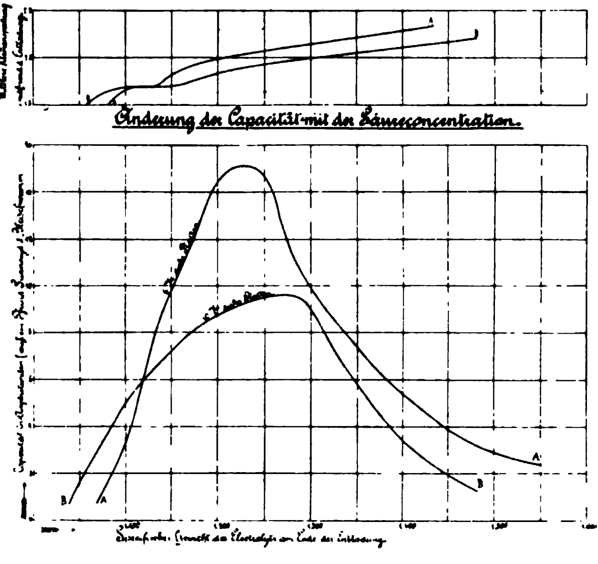


Fig. 43.

bei den dicken Platten ungefähr 40 % grösser als bei den dünnen Platten. Bei der Betrachtung der Kurve *A* für das Element mit den dünnen Platten zeigt sich, dass bei einer Säuredichte von 1,07 nur ca. 3 % der Maximal-Kapacität erhalten werden; von 1,07 spez. Gewicht zu 1,23 spez. Gewicht, bei welcher Dichte das Maximum von Kapacität erreicht würde, steigt die Kapacität sehr rasch an, wobei auf jedes Prozent Zunahme der Schwefelsäure-Konzentration ungefähr eine Zunahme der Kapacität von einer Ampère-Stunde per Pfund Superoxyd stattfindet; von 1,23 Säuredichte bis 1,5 sinkt die Kapacität wieder beinahe so rasch als sie gestiegen, und bei der letztgenannten Dichte werden wieder nur etwa 16 % der Maximal-Kapacität erhalten. — Die Kurve für die dicken Platten zeigt an, dass bei 1,04 spez. Gewicht Säure etwa 6 % der Maximal-Kapacität

erhalten werden und die Kapacität steigt bis zu einem spez. Gewichte von 1,27, von welchem Punkte an bei weiterer Zunahme der Säuredichte die Kapacität wieder sehr rasch fällt und bei 1,50 der verdünnten Schwefelsäure praktisch 0 wird.

Die Ursache, dass das Element mit den dicken Platten bei den verdünnten Schwefelsäure-Konzentrationen bis zu 1,12 spez. Gewicht eine grössere Kapacität liefert als das Element mit den dünnen Platten, sucht der Autor in dem Umstande, dass bei Beendigung der Ladung in der dünnen Säure das aktive Material mit

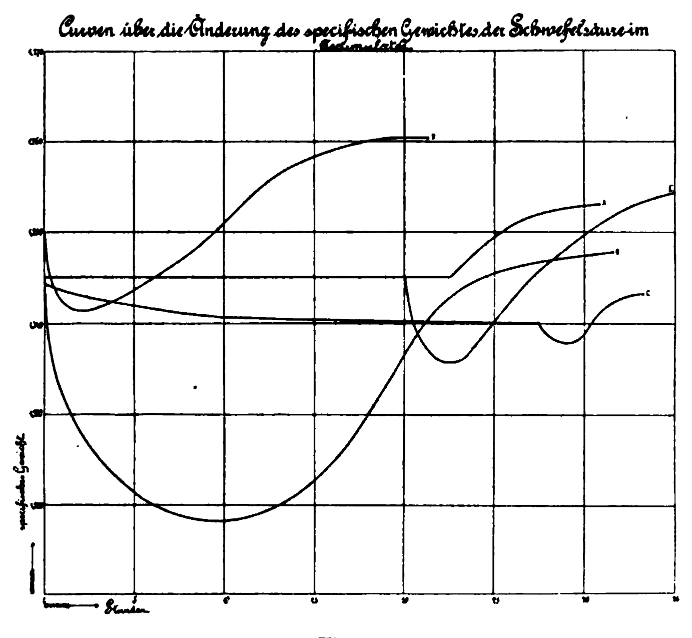


Fig. 44.

stärkerer Säure imprägnirt war und die dicken Platten naturgemäss eine grössere Quantität derselben zurückhielten, als die dünnen Platten und daher auch die grössere Kapacität der dicken Platten in den schwachen Säuren herrührt. Von der Säuredichte von 1,15 an bis zu derjenigen von 1,40 spez. Gewicht verläuft das Kapacitätsverhältniss der beiden Plattensorten in ziemlich umgekehrtem Verhältnisse zu der Dicke derselben und der Stromdichte der Entladung per Planfläche.

Durch Fig. 44 demonstrirt der Vortragende die Aenderung des spez. Gewichtes des Elektrolyten bei einem und demselben Typus von Akkumulatoren bei verschiedener Behandlung desselben. Ein

Element (Kurve *A*), welches ohne geladen zu werden stehen blieb, zeigte während der ersten $22^1/_2$ Stunden keine Veränderung des spez. Gewichtes der Schwefelsäure, woraus geschlossen werden kann, dass während dieser Zeit keine Sulfatirung im Elemente Platz griff. Als darauf das Element 8 Stunden lang geladen wurde, stieg die Säuredichte auf einen Werth, welcher über dem Anfangswerthe liegt. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Platten schon bei Anfang des Versuches etwas Sulfat enthielten.

Kurve *B* zeigt die Aenderung der Schwefelsäure bei einer zweiten mit der ersten äusserlich identischen Zelle; mit Beginn der Ladung fällt hier die Dichtigkeit der Schwefelsäure erheblich, und erst nach 10 Stunden steigt dieselbe, um nach Verlauf von 32 Stunden einen annähernd konstanten Werth, welcher nur wenig über dem Anfangswerthe liegt, zu erreichen. Den sonderbaren Verlauf dieser Kurve erklärt sich Earle dadurch, dass in dem aktiven Materiale der positiven Platten der betreffenden Zelle reines Blei enthalten gewesen und während der Ladung in Bleioxyd übergegangen sei, wobei sich dieses Bleioxyd vor der Verwandlung in Superoxyd in Bleisulfat umgewandelt habe. Nach Schoop hat diese Kurve thatsächlich die grösste Aehnlichkeit mit den Kurven, welche erhalten werden, wenn die Säuredichte bei der Formation von mit Bleioxyd geschmierten Platten verfolgt wird. Bei einem dritten Elemente, welches 28 Stunden lang ohne Ladung stehen geblieben, nahm die Säuredichte etwas ab, was eine kleine Sulfatirung während dieser Zeit anzeigt, und die Kurve zeigt bei der darauffolgenden Ladung einen in der Form der Kurve *B* ähnlichen Verlauf.

Die Kurve *E* entspricht einem Elemente, dessen Platten 20 Stunden in ungeladenem Zustand stehen geblieben waren. In diesem Falle zeigt sich, dass während dieser Zeit keine Sulfatirung stattgefunden hat und dass bei darauffolgender Ladung zuerst ein Sinken und dann wieder ein Steigen der Säuredichte Platz greift. — Die Kurven sind in der That geeignet zu zeigen, wie verschieden sich äusserlich ganz identische Zellen benehmen können.

Am Schlusse seiner Ausführungen kommt der Vortragende auf die Umstände zu sprechen, welche für die Haltbarkeit der Akkumulatoren maassgebend sind. Es ist das Bestreben jedes Fabrikanten, einen so guten Akkumulator als möglich herzustellen, aber wenn derselbe seine Hand verlässt, dann wird er nur noch nach den Leistungen, die er während seines praktischen Gebrauches liefert, beurtheilt, und diese hängen zu einem grossen Theile von der Behandlung ab, welche der Akkumulator erhält.

Es wird in erster Linie empfohlen, möglichst reine verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt zu verwenden und zu diesem Behufe zur Bereitung desselben — wenn möglich — destillirtes Wasser und chemisch reine Schwefelsäure zu verwenden. Meist wird bei der ersten Ladung der Batterie von Seite des Fabrikanten empfohlen, diese unverzüglich zu beginnen, sobald die Säure in die Elemente eingefüllt worden ist; während bei unvollkommen formirten Platten diese Vorschrift jedenfalls angezeigt ist, erscheint dieselbe bei vollkommen fertig formirten Platten nicht unumgänglich nöthig.

Die Hauptursachen des vorzeitigen Verfalles von Akkumulatoren sucht der Verfasser in zuweit getriebenen Entladungen mit darauffolgenden unvollkommenen Ladungen, ferner in den langen Ruhepausen, während welcher oft Batterien ungeladen stehen gelassen werden, und endlich im Ueberladen der Batterien. Daneben spielen noch eine grössere Anzahl von Umständen eine einflussreiche Rolle bei der Haltbarkeit der Elemente.

Soweit die Anzahl der entnommenen Patente einen Maassstab für die Lebhaftigkeit der Verbesserungsbestrebungen abgiebt, ist auch im Jahre 1896 die Erfindungsthätigkeit auf dem Gebiete der Akkumulatorentechnik sehr rege gewesen. Fast durchweg handelt es sich um kleine Abänderungen schon bekannter Konstruktionen der Träger und Zusammensetzungen der aktiven Masse, welche eine erhöhte Dauerhaftigkeit der Elektroden bei unverminderter oder womöglich noch erhöhter Kapacität bezwecken. Eine besondere Richtung haben diese Bemühungen erhalten durch die in letzter Zeit mehr hervorgetretene Verwendung transportabler Akkumulatoren sowohl zur elektrischen Beleuchtung als zur Fortbewegung von Fahrzeugen. Drei Hauptanforderungen für diese Zwecke sind: Grosse Kapacität im Verhältniss zum Gesammtgewichte der betriebsfertigen Zelle; beträchtliche Widerstandsfähigkeit gegen Erschütterungen; Unempfindlichkeit gegen hohe Stromstärken, also hohe Stromdichten bei der Ladung und Entladung. Diesen Anforderungen kann bis jetzt nicht in ihrer Gesammtheit, sondern nur in einem oder dem anderen Punkte Genüge geleistet werden. So besitzen beispielsweise gute Masseplattenzellen, namentlich wenn sie in Celluloïdgefässe eingebaut sind, bei geringem Gewichte hohe Kapacität und befriedigende Widerstandsfähigkeit gegen Erschütterungen, gestatten aber nur geringe Stromstärken bei der Ladung und Entladung. Dünnplattige Gitterakkumulatoren wiederum vereinigen geringes Gewicht mit kurzer Ladefrist, sind aber wenig dauerhaft.

Die folgende Besprechung kann nur eine kleine, durch die Patentliste am Schlusse ergänzte Auswahl der Verbesserungsvorschläge sein.

1. Neuerungen an Trägern für die wirksame Masse.

Bei der Akkumulatorplatte von **Rhodin** (Engl. P. Nr. 8728 von 1895) wird aus antimonhaltigem Blei eine Platte *A* mit zahlreichen Löchern *B* gegossen. Dünne Bleiplatten werden in die Form

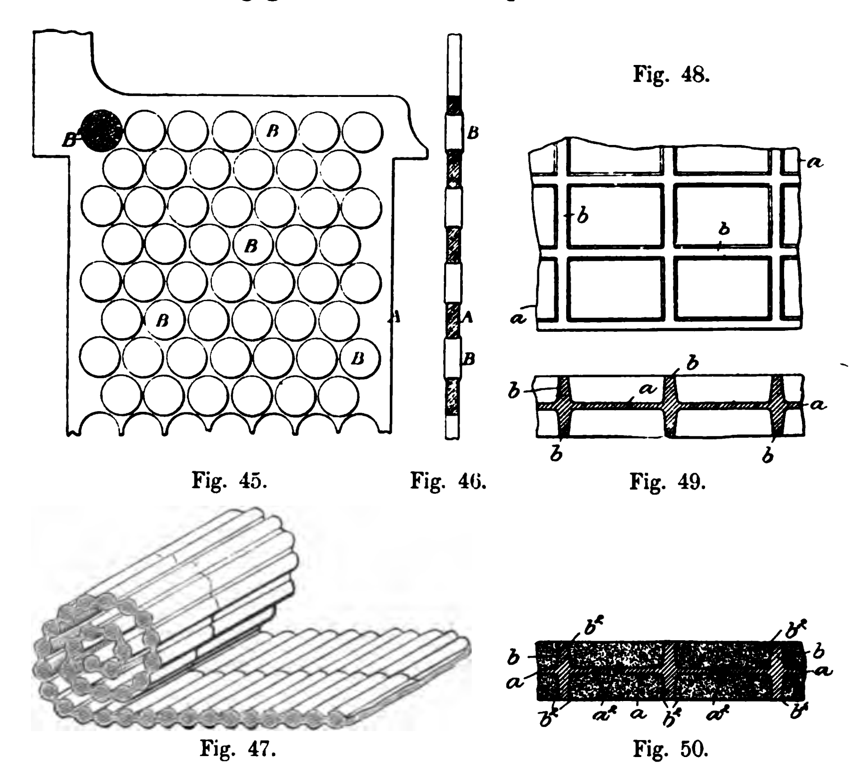


Fig. 45. Fig. 46. Fig. 48. Fig. 49. Fig. 47. Fig. 50.

(Fig. 47) gewalzt und zu Bündeln aufgerollt, welche in die Löcher *B* eingeschoben werden; zur Befestigung werden dieselben an den Enden etwas umgebördelt. Die Zwischenräume der Bündel werden mit einer Mischung von Bleioxyd und verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Die so hergestellte Platte wird 1 bis 2 Tage zwischen zwei Bleiplatten in einem Bad verdünnter Schwefelsäure dem elektrischen Strome ausgesetzt, wobei Platte *A* den + Pol, die beiden Bleiplatten den — Pol bilden.

Zur Erhöhung der Festigkeit und des Widerstandes gegen Werfen der Platten bei starken Entladungen giesst **Niblett** (Engl. P.

Nr. 11 659 von 1895) dieselben mit hohen Rippen *b* (Fig. 48, 49 und 50). Um der wirksamen Masse grösseren Halt zu geben, werden die Rippen kastenförmig angeordnet, erhalten die Umbördelungen b^2

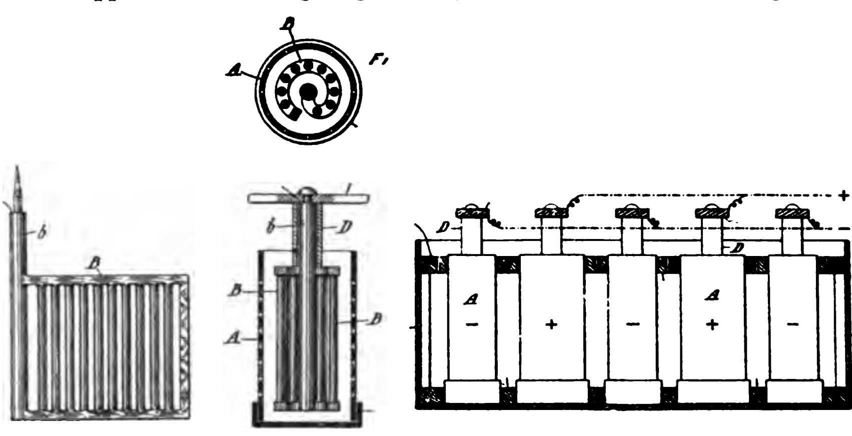


Fig. 51. Fig. 52 u. 53. Fig. 54.

und in die durchgehende Wand *a* werden die Löcher a^2 eingegossen, um die Masse auf beiden Seiten derselben zu verbinden.

Nach **Stewart** (Engl. P. Nr. 477 von 1896) wird die gitterförmig gegossene Bleiplatte *B* (Fig. 51) aufgerollt, wie Fig. 52 zeigt und in ein cylindrisches Gefäss *A* mit durchlöcherter Wandung (Fig. 53) gebracht; das Gefäss *A* wird hierauf völlig mit wirksamer Masse angefüllt. Ueber den Schaft *b*, welcher zum Anschluss an die Leitung dient, ist zu dessen Schutz gegen den Elektrolyten ein Glasröhrchen *D* geschoben. Die Anordnung der einzelnen Platten zum Element geschieht nach Fig. 54.

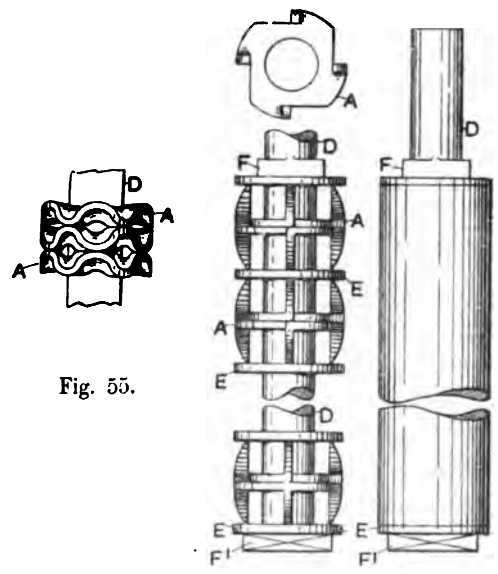


Fig. 55. Fig. 56 u. 57. Fig. 58.

Starkey (Engl. P. Nr. 7315 von 1895) konstruirt seine Akkumulatorelektroden folgendermaassen. Bleischeiben *A* werden nach

der in den Fig. 55 und 56 dargestellten Form verbogen. Diese Scheiben werden in der in den Fig. 55 und 57 gezeichneten Weise auf einem Bleidorn *D* aufgeschoben und durch die Ansätze *F'* und *F* gehalten. Die entstehenden Zwischenräume werden mit der aktiven Masse angefüllt, wodurch eine in Fig. 58 dargestellte zum Gebrauch fertige Elektrode entsteht. In Fig. 57 ist zwischen je zwei nach Fig. 56 geformten Scheiben eine ebene Scheibe *E* eingelegt.

Um bei geringem Gewicht der todten Masse Menge und Oberfläche der aktiven Masse zu vergrössern, verbindet Pirsch (Eng. P. Nr. 1717 von 1895) eine dünne Bleiplatte *F* von dem in Fig. 59 schraffirten Querschnitt zur Versteifung mit einem Rahmen *E*. Durch die Stutzen *P* soll der aktiven Masse *M* der nöthige Halt gegeben werden.

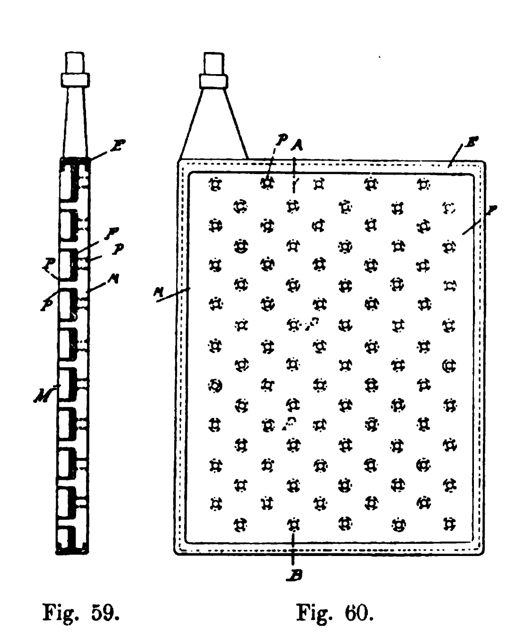


Fig. 59. Fig. 60.

Die schon früher besprochenen Sammlerelektroden mit Entgasungseinrichtung von Dannert und Zacharias (D. R. P. Nr. 84 810) besitzen Träger mit ausschliesslich senkrechten Längsleisten innerhalb der wirksamen Masse. Um nun eine vollkommenere Stromzuleitung zu ermöglichen, bilden die Erfinder nach D. R. P. Nr. 88 610 die ausserhalb der Masse vorhandene Querverbindung der Längsleisten auf einer Seite der Elektrode zu einer vollständigen, mit schrägen Gasabzugsschlitzen versehenen Platte aus. Zwei solcher Platten können unter einander leitend verbunden werden, so dass die geschlitzten Platten einander zugekehrt sind und für die abziehenden Gase einen freien Raum zwischen sich lassen.

Samuels Akkumulator (U. S. A. P. Nr. 556 027 vom 10. März 1896) enthält Elektroden aus horizontal liegenden Bleiplatten, welche abwechselnd eben und gewellt sind.

Falero und Lumley (Engl. P. Nr. 10448 von 1895) wollen, um das Gewicht zu vermindern und die Dauerhaftigkeit (!) sowie die Kapacität zu erhöhen, Platten nach den Fig. 61 und 62 herstellen.

Eine durchlöcherte Aluminiumplatte *b* ist mit einer Aluminiumgazehülle *a* durch die Kappe *c* leitend verbunden. Zwischen *b* und *a* befindet sich die wirksame Masse *d*. Die Platten werden durch Walzen auf die gewünschte Dicke gebracht; Verwendung finden dieselben vertikal oder horizontal angeordnet oder in aufgerolltem Zustande.

Die Neuheit kann man der Verwendung von Aluminium als Trägermetall nicht absprechen; über die Haltbarkeit des Aluminiums in verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt schweigen die Erfinder!

Der Akkumulator von Vetter (U. S. A. P. Nr. 557920 vom 7. April 1896) enthält aus Bleirohr oder Bleiblech hergestellte und mit wirksamer Masse gefüllte Taschenelektroden ohne beachtenswerthe Neuerungen.

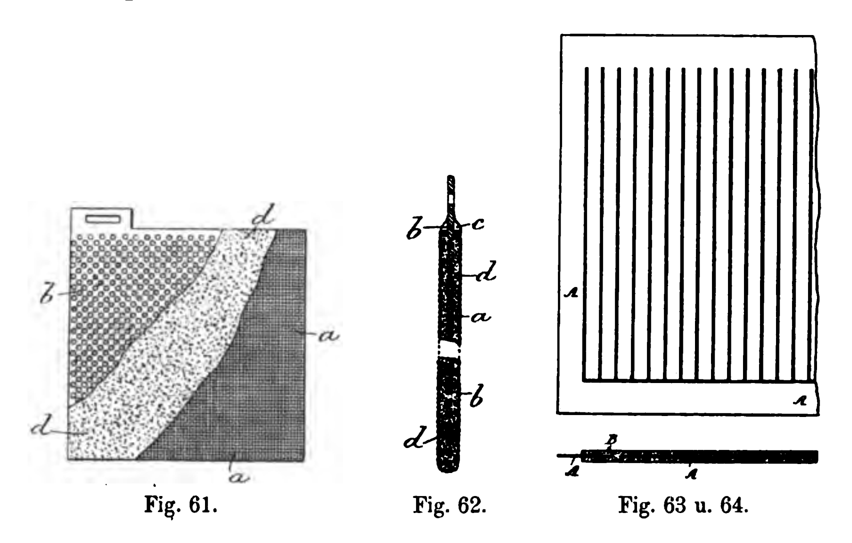


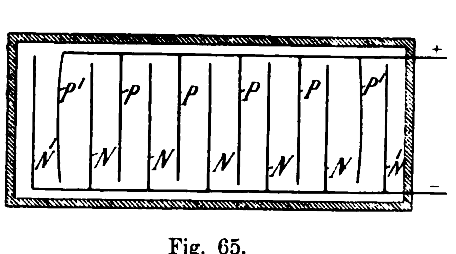
Fig. 61. Fig. 62. Fig. 63 u. 64.

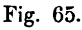
Elektroden für Hochspannungs-Akkumulatoren werden nach A. Schanschieff (Engl. P. Nr. 19669 von 1896) hergestellt, indem eine dünne Platte *A* (Fig. 64) auf beiden Seiten mit Rippen versehen wird, zwischen welche man die aktive Masse *B* füllt. Die Ränder der Platten bleiben frei. Der Plattenkörper dient gleichzeitig zur Trennung zweier aufeinander folgender Zellen und als Gefässwand für den Elektrolyten.

Langelaan (Engl. P. Nr. 20306 von 1895) schreibt die Verbiegung der positiven Endplatten in Akkumulatoren ihrer stärkeren Beanspruchung zu; denn die negativen Endplatten N^I (Fig. 65) wirken mit ihrer ganzen Kapacität auf die positiven Endplatten P^I, während auf die übrigen positiven Platten P nur je die halbe Kapacität der nächst-

liegenden negativen Platte N wirkt; dadurch werden die Endplatten P^I stärker beansprucht und gebogen. Der Erfinder vermindert die Oberfläche und Kapacität der negativen Endplatte N^I auf die Hälfte der übrigen Platten, indem er eine entsprechende Anzahl Löcher a in derselben anordnet (Fig. 66). Solche Endplatten N^{II} wirken nunmehr mit derselben Kapacität auf die positiven Endplatten P^I, wie die Platten N auf P.

Um die Träger gegen den Angriff des Elektrolyten zu schützen, machen fast gleichzeitig zwei Erfinder den Vorschlag, dieselben mit einer Kruste von Kaliumsulfat zu überziehen, ein eigenartiges, aber nicht gerade viel versprechendes Mittel. Danziger (D. R. P. Nr. 84186 vom 28. Februar 1895) baut die Träger zu diesem Zwecke im Gefässe ein und verbindet sie wie üblich. In die Gefässe wird verdünnte Schwefel-




Fig. 65.

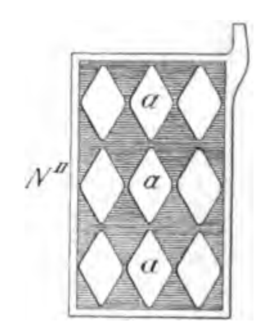


Fig. 66.

säure gegossen, welcher Kaliumsulfat zugesetzt ist, und so viel elektrischer Strom hindurchgeschickt, dass sich die Flüssigkeit erhitzt. Mit der steigenden Erwärmung des Elektrolyten wächst auch bis zur vollständigen Sättigung sein Lösungsvermögen für das Kaliumsulfat. Durch die Erwärmung wird ein Theil des Kaliumsulfats in saures Kaliumsulfat übergeführt, welches in Folge der Elektrolyse in Form von rhombischen Pyramiden auf den Zu- bezw. Ableitern niedergeschlagen wird. Diese Krystalle haften um so fester, als zu gleicher Zeit durch die elektrolytische Arbeit des Stromes die Oberfläche der Zu- bezw. Ableiter aufgelockert wird und nun gewissermaassen eine Verwachsung der Krystalle mit dem an seiner Oberfläche aufgelockerten Leiter eintritt.

Nachdem die Krystallschicht sich genügend verdichtet und verdickt hat, sind die Gitter oder Träger zur Beschickung mit wirksamer Masse bereit.

Die fertigen Elektroden werden nun während der Formirung von einem gleichartigen Bade umspült und derartig überladen, dass wiederum das Bad sich erhitzt und dadurch möglichst viel Kaliumsulfat gelöst wird. Wiederum wird in Folge der Elektrolyse jedes Massetheilchen ebenfalls mit einer Krystallschicht umhüllt. Diese Durchsetzung mit Kaliumsulfatkrystallen bewirkt neben bedeutender Verminderung des inneren Widerstandes zugleich eine innige Berührung zwischen Masse und Leiter und die Härte der Krystalle erschwert auch das Abfallen der wirksamen Masse.

Im praktischen Gebrauch des Sammlers ist in dem Elektrolyten stets Kaliumsulfat im Ueberschuss vorhanden.

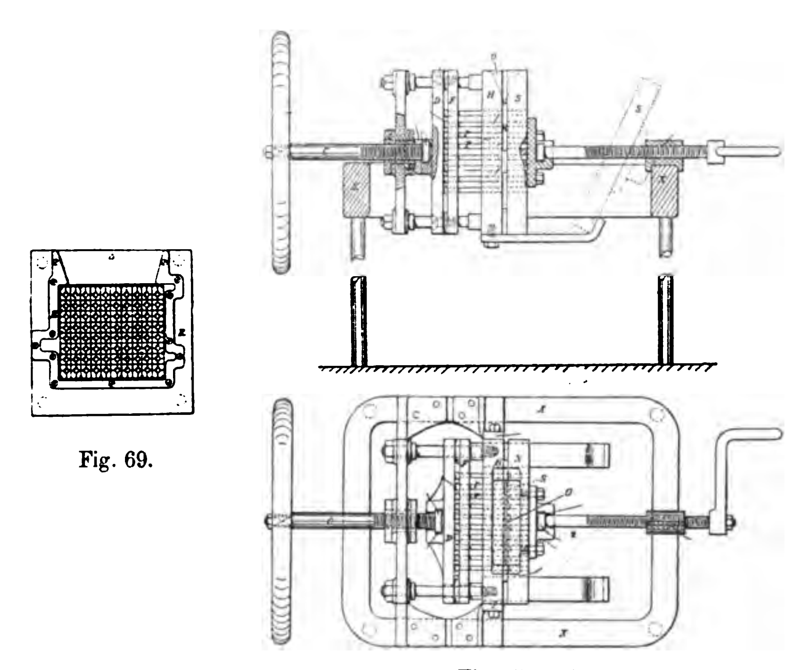


Fig. 69.

Fig. 67 u. 68.

Nach Ertheilung dieses D. R. P. an Danziger erhielt J. Körner für die nämliche Sache anstandslos ein Engl. P. Nr. 19745 von 1896. Danach werden die Akkumulatorplatten zum Schutze gegen die Einwirkung des Elektrolyten vor dem Aufbringen der aktiven Masse in einer Lösung von schwefelsaurem Kali und Schwefelsäure dem elektrischen Strome ausgesetzt; hierbei bildet sich ein sehr harter Ueberzug von doppeltschwefelsaurem Kali. Nachdem die aktive Masse aufgetragen, findet auch die Formirung in einem Bade wie oben beschrieben statt, wodurch auch die aktive Masse mit Krystallen

den Bleioxyden organische Körper aus der Gruppe der Pflanzenbasen (z. B. Cinchonin, Morphin, Chinin) entweder rein oder als Salze zusetzen. Diese Stoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie bezw. ihre Oxydationsprodukte mit Bleioxyden Verbindungen eingehen, welche als Plumbate bezeichnet werden. Wird beim Formiren oder Laden an der Anode Sauerstoff entwickelt, so oxydirt dieser die genannten Körper zu anderen Körpern von saurem Charakter, welche an die Bleioxyde gebunden werden. So giebt z. B. die Oxydation des Chinins eine Tricarbonsäure, und ähnlich verhalten sich die übrigen Pflanzenbasen.

Als Akkumulator der Zukunft bezeichnet Warren (Chem. News, 1896, Bd. 73, S. 191) eine von ihm selbst angegebene Konstruktion. Er bildet Bleischwammplatten durch Reduktion von Glätteplatten mit amalgamirtem Zink(!) in verdünnter Schwefelsäure. Diese Platten werden elektrolytisch formirt, und dann mit verdünnter Phosphorsäure getränkt. Sie sollen dadurch unsulfatisirbar werden. (Abgesehen von der etwas theueren Methode der Herstellung der Bleischwammplatten scheint Herr Warren mit seinem Gegengifte gegen die Sulfat-Krankheit zu spät zu kommen. Privatmittheilungen zufolge, über welche wir erst nach Erledigung der Patentirungsformalitäten berichten dürfen, ist schon ein einfacherer Weg gefunden, so erkrankte Elektroden zu heilen.)

Die Standard Storage Battery Co. berichtet (The Electrical World, 26. Oktober 1895) über einen von ihr fabrizirten und von J. Hart Robertson ausgearbeiteten Akkumulator.

Zur Herstellung der Akkumulatorenplatten wird pulverisirter Bimsstein mit Blei gemischt; dies soll dadurch erreicht werden, dass das Blei während der Mischung in halbgeschmolzenem Zustande erhalten wird. Das unmittelbar nach der Herstellung in die gewünschte Plattenform gepresste Gemenge stellt nach dem Erkalten eine sehr gleichmässige und feste Platte dar.

Der Vortheil dieser Art Platten soll darin bestehen, dass sie ungemein porös und dadurch leistungsfähig sind. Die daraus hergestellten Zellen sollen bei gleicher Kapacität bloss $^1/_3$ des Gewichts irgendwelcher neueren gebräuchlichen Akkumulatorzellen zeigen. Als Beweis dafür wird angeführt, dass eine 15 Pfund (6,8 kg) schwere Zelle 50—60 Ampère-Stunden fasst.

(Dies entspricht 8—9 Ampère-Stunden Kapacität auf 1 kg Gewicht, was keineswegs als besonders hohe Leistung erscheint. Ausserdem zeigen die Platten bei ihrer Verwendung den Nachtheil, dass an den Stellen der positiven Platten, wo der Strom aus- und

eintritt, in verhältnissmässig kurzer Zeit vollkommene Umwandlung in Bleisuperoxyd erfolgt, wodurch diese Stellen so brüchig werden, dass die dort angesetzten Fahnen sich loslösen.

Eine andere Art von Akkumulatoren, deren aktive Masse gleichfalls Bimsstein beigemengt enthält, nämlich die Bleistaubakkumulatoren der Elektricitäts-Gesellschaft Gelnhausen besitzen einige für elektrochemische Arbeiten beachtenswerthe Vorzüge. Einmal sind sie ziemlich unempfindlich gegen hohe Stromdichten; die an und für sich kurze Ladezeit von 4 Stunden kann nöthigenfalls auf 2 Stunden vermindert werden und eine Zelle, die beispielsweise bei 10stündiger Entladung eine Kapacität von 134 Ampère-Stunden hat und eine einstündige Entladung ohne Schaden aushält, zeigt dabei noch 60 Ampère-Stunden Kapacität, liefert also 1 Stunde lang einen Strom von 60 Ampère. Ferner ist es für analytische und andere Versuche mit schwachem Strombedarf wichtig, dass die Zellen bei sehr langsamer Entladung mit geringen Stromstärken eine sehr hohe Kapacität aufweisen. (Zeitschr. f. Elektrochem. 2. 605.)

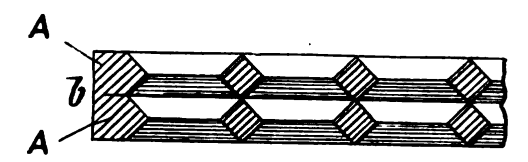
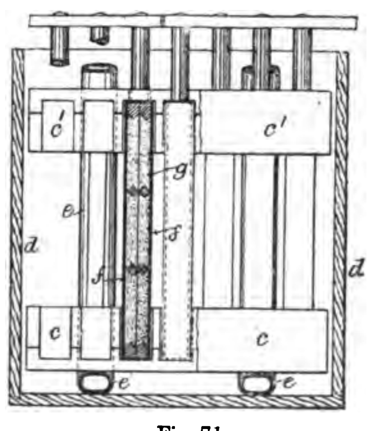


Fig. 70.



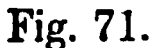


Fig. 71.

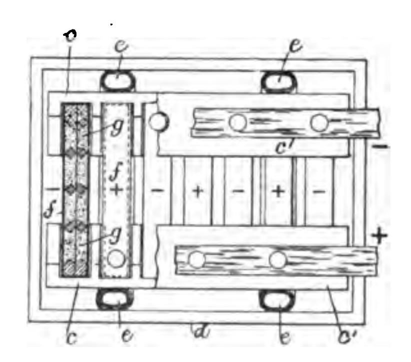


Fig. 72.

Bei den Vorschlägen zur Verbesserung des ganzen Elektrodenkörpers, der Anordnung des Einbaues und zur Aenderung des

Elektrolyten tritt auch wieder der Gesichtspunkt in den Vordergrund, die Akkumulatoren möglichst widerstandsfähig zu machen gegen die mechanischen Unbilden, welchen sie bei der Verwendung auf Fahrzeugen ausgesetzt sind.

Nach dem Engl. P. Nr. 475 von 1896 von Bersey werden die Elektroden aus je zwei gleichen Gittern *A* von achteckigen Stäben aussen (bei *b*, Fig. 70) zusammengelöthet. Die eingebrachte Füllmasse wird durch die vorspringenden Kanten der Gitterstäbe am Herausfallen verhindert. Die fertigen Platten werden mit einer durchlöcherten

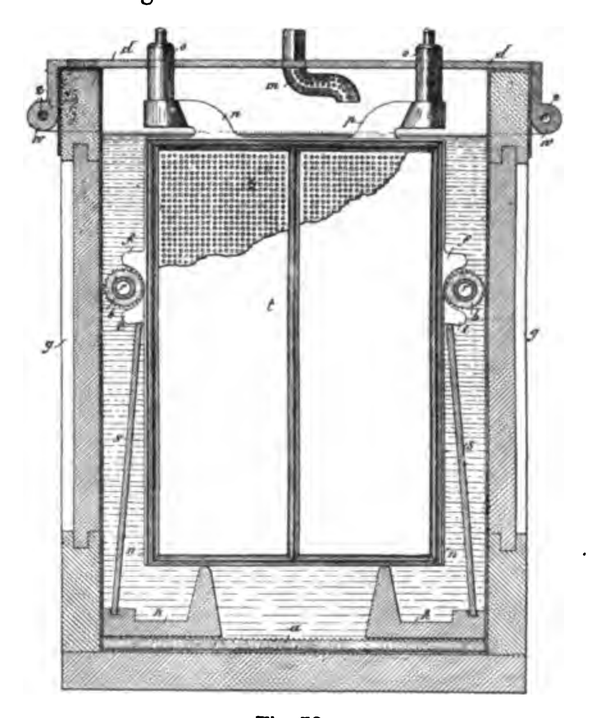


Fig. 73.

Celluloid-Hülse *f* überzogen. Holzrahmen *c* und *c'* sichern die Platten gegen Bewegung, und diese Holzrahmen *c* sind nicht direkt auf den Boden der Zelle *d*, sondern auf Gummischläuche *e* aufgesetzt, die mit Luft gefüllt und verschlossen etwaige Stösse, welche die Zelle erfährt, aufnehmen.

Schneiders Akkumulatorzelle (Engl. P. Nr. 8660 von 1896) ist in erster Linie für Fahrzeuge bestimmt. Den Boden des mit Blei, Celluloid oder anderem säurebeständigen Materiale ausgelegten Holzkastens *g* bedeckt man mit einer geriffelten Weichgummiplatte *a*, auf welche an zwei gegenüberliegenden Kastenwänden entlang die Hart-

gummi-Stützen *h* gelegt werden. Jede dieser Stützen enthält eine Rille, in welche eine Hartgummiplatte *s* eingesetzt wird. Auf die beiden Platten *s* sind die mit Vorsprüngen *e* versehenen positiven Platten *p* aufgehängt. Auch die negativen Platten *n* sind mit Nasen *f* versehen, die aber nicht direkt auf *s* aufliegen, sondern durch gezahnte, mit Hartgummirohren *r* versteifte Gummischläuche *b* von den positiven Platten isolirt werden; getragen werden sie von den hohen Vorsprüngen der Stützen *h*. Die Gummistäbe *rb* verhindern auch die Berührung sämmtlicher Elektroden mit der Kastenwand, und sollen schliesslich noch seitliche Erschütterungen dämpfen. Durch-

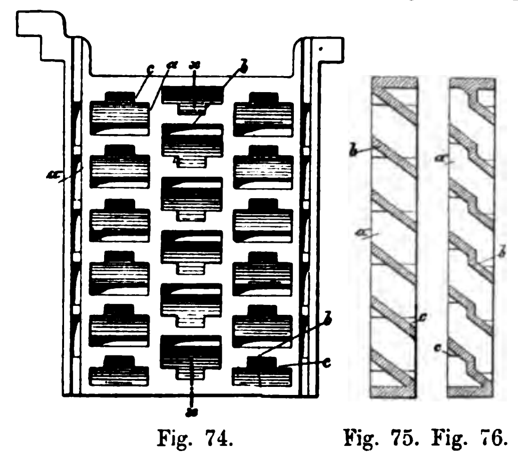


Fig. 74. Fig. 75. Fig. 76.

lochte Celluloidplatten *t* verhindern die Berührung der Elektroden unter einander.

Der Akkumulatorkasten *g* ist mit einem über die Kastenöffnung gezogenen, am Rande mit Drahteinlage *z* versteiften Weichgummideckel *d* bedeckt, durch welchen die Elektrodenkontakte *o* hindurchgeführt sind. Um die im Innern des Akkumulatorkastens sich entwickelnden Gase abführen zu können und das Verspritzen von Flüssigkeit zu verhindern, enthält der Deckel noch ein im Kasteninnern ∽-förmig gebogenes, siebartig durchlochtes Rohr.

Für solche transportable Akkumulatorzellen hat Schneider gleichzeitig einen besonders geeigneten Träger der wirksamen Masse konstruirt (Engl. P. Nr. 8659 von 1896). Die Längsrippen *a* der Träger bilden flache Roststäbe, welche senkrecht zur Plattenebene liegen. Sie sind unter einander durch gerade (Fig. 74 und 75) oder treppenartig geknickte (Fig. 76) Querbrücken *b* vereinigt. Die so entstehenden Hohlräume werden mit wirksamer Masse gefüllt, deren Herausfallen durch die Vorsprünge *c* verhindert werden soll.

In dem Akkumulator von Eremin (Engl. P. Nr. 11032 von 1895) werden die Platten aus Blei oder einer Bleilegirung nach Fig. 77 hergestellt. Die positiven Platten werden mit Mennige, die negativen mit Bleiglätte bestrichen, in Asbestpapier eingepackt und gepresst. Im Gefäss werden die Platten *a*, *b* nach den Figuren 78 und 79 angeordnet. Zwischen dieselben wird ein Material gebracht, welches durch den chemischen Prozess nicht verändert wird, z. B. Glasscherben, grobkörniger Sand u. s. w. und hierdurch sollen die Platten in ihrer Lage und Form gehalten werden. Durch eine Harzschicht *d* wird das Element geschlossen, Trichter *g* dient zum Füllen, Röhrchen *e* zum Entleeren und Röhrchen *f* zum Ventiliren desselben.

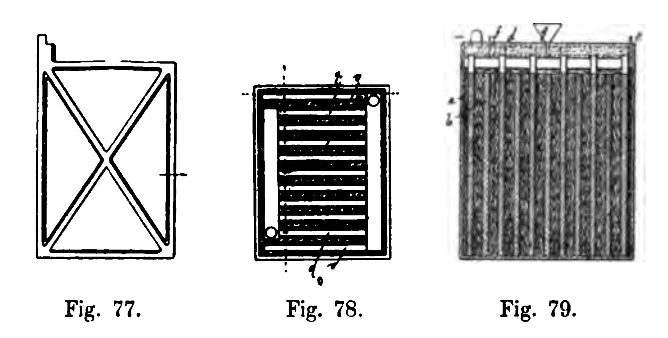


Fig. 77. Fig. 78. Fig. 79.

Der Vorschlag, die Elektroden in Taschen aus Asbest oder Celluloid unterzubringen, wird wiederholt gemacht. So haben Faure und King (U. S. A. P. Nr. 552425 vom 31. Dezember 1895) eine Akkumulatorelektrode konstruirt, deren aktive Masse in eine durchlochte Tasche aus Celluloid oder Ebonit so verpackt ist, dass sie von der Wandung durch eine Schicht silizirter Asbestmasse getrennt ist. In der aktiven Masse steckt ein die Stromleitung besorgender Metallkörper.

In dem Akkumulator von Willcox bestehen die Platten aus einem mit wirksamer Masse gefüllten Bleirahmen, der zum Festhalten der Masse zuerst in ein Asbesttuch eingehüllt ist, welches nun wieder durch zwei Celluloidplatten gehalten wird. Die letzteren werden fest auf die Elektroden gelegt und mit Pflöcken, die durch die Elektroden hindurchgehen und in die Celluloidplatten eingekittet sind, zusammengehalten (Engl. P. Nr. 719 von 1896).

Um das Werfen von Masseplatten zu verhüten, spart Majert in den Rahmen seiner Akkumulatorelektroden (Engl. P. Nr. 8695 von 1896) einen Luftraum aus. Er verfährt dazu, wie folgt:

Der metallische Rahmen *b* (Fig. 80) wird mit kleinen Oeffnungen *a* versehen. Nun wird in diesen Rahmen eine dünne Schicht *d* einer mit wenig Wasser angemengten pulverisirten Substanz gepresst, welche in Wasser löslich ist, wie z. B. Zucker, Salz, Natriumsulfat und dergleichen. Nun presst man die pastirte wirksame Masse ein. Nach dem Trocknen und Erhärten der letzteren endlich setzt man die Platten in Wasser ein, das die Schicht *d* löst und so an Stelle von *d* einen freien Raum zurücklässt, welcher der Masseplatte ungehinderte Dehnung gestattet.

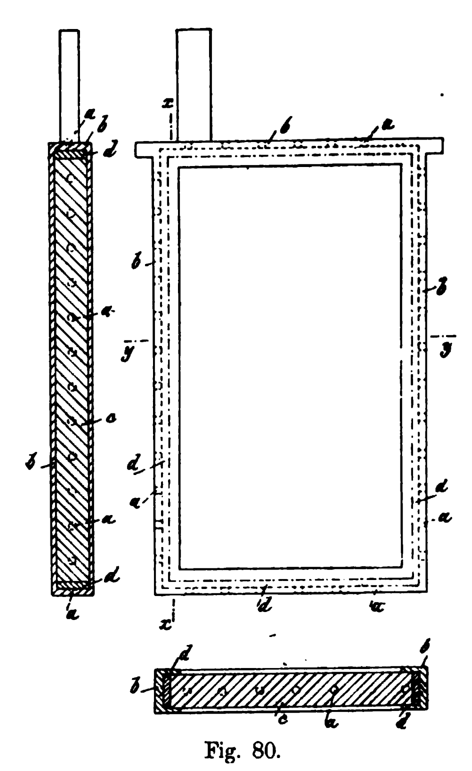


Fig. 80.

Der Akkumulator der Hatch Storage Battery Co., Philadelphia ist dadurch charakterisirt, dass als Träger für die wirksame Masse poröse gebrannte Thonplatten dienen, welche einen zickzackförmigen Querschnitt haben (Fig. 81). Die Furchen dieser Thonplatten werden mit der üblichen Paste ausgefüllt und diese Platten auf einander gelegt, wobei zwischen je zwei Platten ein dünnes Bleiblech als Stromleiter gelegt wird; diese Bleibleche werden in üblicher Weise mit einander verbunden, so dass alle ungeraden Bleche die Bleischwammelektrode, alle geraden die Bleisuperoxydelektrode bilden. Beim Eintauchen des zu einem Block zusammengebundenen Plattensystems in verdünnte Schwefelsäure saugen sich die porösen Thonplatten voll Flüssigkeit und bilden so gewissermaassen einen Ersatz für die in den übrigen Akkumulatoren zwischen den Platten vorhandene Schwefelsäureschicht. Eine Uebersetzung des Prospektes der oben genannten Gesellschaft, eines Schriftstückes, welches sehr reich an Behauptungen und dürftig an thatsächlichen Angaben ist, findet sich in der Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 562.

In der Patentbeschreibung von Schanschieff (Engl. P. Nr. 12045 von 1894) handelt es sich um die Konstruktion eines Serienakku-

mulators, also einer Batterie, bei welcher die Elektroden mit Ausnahme der beiden äusseren als doppelpolige Platten Verwendung finden; durch Gummieinlagen werden die Platten gegen die Gefässwand abgedichtet. Als aktive Masse dient das dem Erfinder patentirte, früher erwähnte Gemisch aus Kohle und Bleioxyden (Engl. P. Nr. 8081 von 1895). Erwähnenswerthe Neuerungen sind nicht zu verzeichnen.



Fig. 81.

Freund (Engl. P. Nr. 10951 von 1895) will an seinem Taschenakkumulator durch die in Fig. 82, 83 u. 84 angedeutete Anordnung erreichen, dass ein Austreten des Elektrolyten in allen Lagen des Gefässes unmöglich ist.

Das Gefäss *D* wird wesentlich erhöht und in den oberen, mit Gasen angefüllten Raum ein Röhrchen *J* centrisch eingesetzt, welches nicht bis zum Flüssigkeitsspiegel reicht. Bei richtiger Wahl der Länge dieses Röhrchens

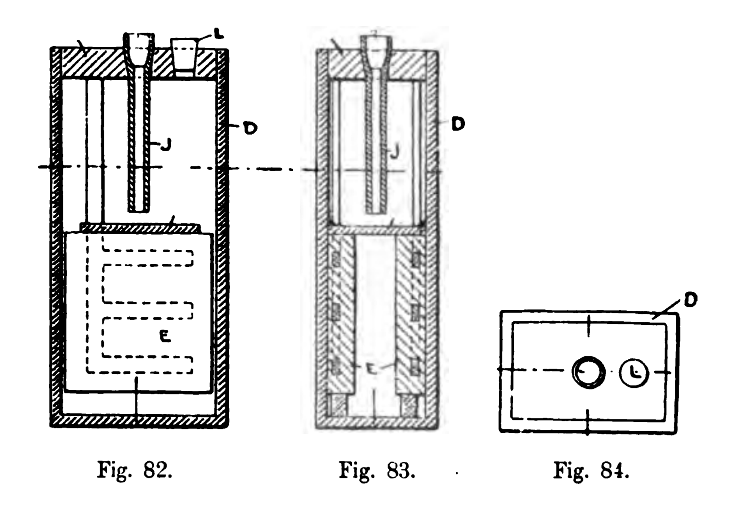


Fig. 82. Fig. 83. Fig. 84.

kann auch, wenn der Akkumulator umgestürzt wird, nur Gas, aber keine Flüssigkeit entweichen. *E* sind die Platten, *L* ist ein Stopfen zum Nachfüllen. Fig. 85 zeigt eine andere Anordnung des Röhr-

chens J, durch welche einem Flüssigkeitsverlust durch Aufspritzen vorgebeugt werden soll.

Der Trockenakkumulator von Gerald und Bersey (Engl. P. Nr. 1054 von 1896) enthält zur Absorption der verdünnten Schwefelsäure kein rein mechanisch wirkendes Mittel, sondern die Mischung eines mechanischen mit einem gleichzeitig elektrisch leitenden Mittel. Die Erfinder benutzen ein Gemenge von 30 Gewichtstheilen Zinksulfat, 20 Theilen gelbem Blutlaugensalz und 100 Theilen gekörntem Bimsstein. Die interessanten Umsetzungen zwischen Zinksulfat,

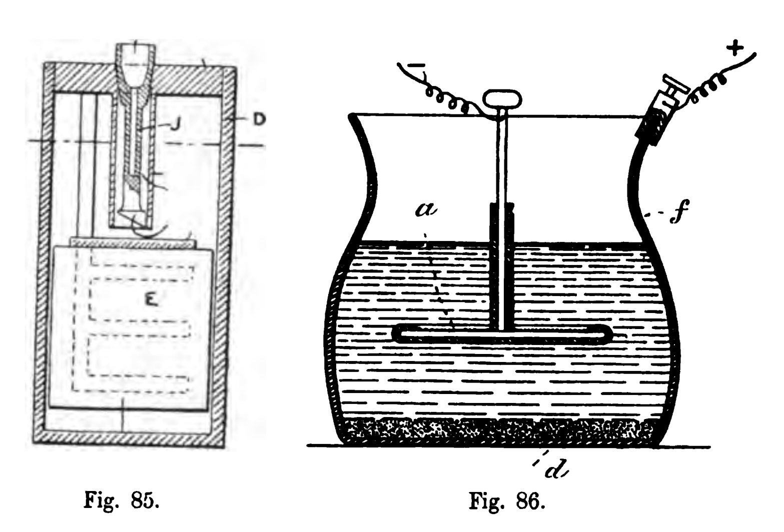


Fig. 85. Fig. 86.

Blutlaugensalz und Schwefelsäure scheinen den Patentinhabern gleichgültig zu sein!

Den Schluss möge eine höchst interessante Erfindung bilden, deren Verwerthung A. Preiss sich durch das Engl. P. Nr. 19301 von 1896 hat schützen lassen. Preiss hat nämlich entdeckt, dass die Elektricität nur in den positiven Platten des Akkumulators aufgespeichert ist und die negativen Platten lediglich als Stromableiter dienen. Er erzielt nun eine ganz beträchtliche Erleichterung der Zellen ohne Schaden für ihre Wirksamkeit dadurch, dass er nur die positiven Platten beibehält, an Stelle der negativen dagegen lediglich ein oder zwei dünne Bleche eines beliebigen geeigneten Metalles, beispielsweise von Zink oder Aluminium einsetzt!

Was die **Nicht-Blei-Akkumulatoren** anbelangt, so liegt kaum etwas Erwähnenswerthes vor.

Böttcher (U. S. A. P. Nr. 543372 vom 23. Juli 1895) beschreibt eine Modifikation des alkalischen Kupfer-Zink-Akkumulators. Das-

Wesen der Neuerung geht aus der beigefügten Figur hervor. *f* bedeutet ein eisernes Gefäss, dessen Boden mit Kupferschwamm *d* bedeckt ist. In der Lösung von Zinkoxydkalium hängt eine wagerechte Zinkplatte *a*, welche auf der unteren Seite mit einer Schicht von Ebonit oder einem ähnlichen isolirenden Materiale bedeckt ist. Beim Einleiten des elektrischen Stromes im Eisengefäss wird das Schwammkupfer zu Kupferoxydul oxydirt, während sich an der oberen, nicht mit Isolirmaterial bedeckten Fläche der Zinkplatte Zink niederschlägt. Dieser Niederschlag soll dadurch fast krystallinisch und gut anhaftend werden, dass die Fällung aus einer über der Zinkfläche ruhenden Schicht der Lösung erfolgt, während auf

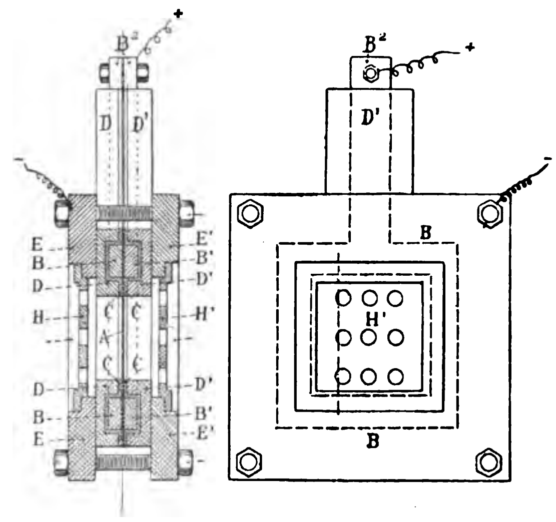


Fig. 87.

der unteren, dem Kupferoxydul zugekehrten Seite das Zink in Schwammform ausfallen würde.

Die Entdeckung, dass Gold (!) als Elektrodenmetall für Akkumulatoren verwendbar ist, verdankt man Boucher (U.S.A.P. Nr. 553831). Die Anode ist eine dünne Goldplatte *A*, kann jedoch aus einem anderen durch den Elektrolyten nicht oxydirbaren Metall bestehen. Um den Widerstand für den eintretenden Strom zu vermindern, ist diese Platte *A* zwischen die beiden Kupferrahmen *B* und *B'* gepresst, an deren Arm B^2 die Leitung angeschlossen ist. Durch die Isolirhülsen *C* und die Ebonitrahmen *D* und *D'* sind die Kupferplatten *B* und *B'* gegen Oxydation geschützt. Die gusseisernen Rahmen *E* und *E'* tragen die ganze Anode und gleichzeitig nehmen

sie die als Kathode dienenden durchlöcherten Kupferplatten *H* und *H'* auf. Als Elektrolyt werden wässerige Lösungen von Chloriden benutzt (Fig. 87).

Als nothwendige Ergänzung der obigen Besprechungen folgt nunmehr eine Zusammenstellung der deutschen, amerikanischen und englischen Patente.

Deutsche Patente.

G. Holub und A. Duffek Nr. 83858.
Timmis Nr. 85827.
Weise Nr. 86211.
Wuillot Nr. 86237.
Dannert und Zacharias Nr. 86260.
Nithack Nr. 86301.
Buckland Nr. 86465.
Franke Nr. 86556.
Dannert und Zacharias Nr. 86595.
Société Germano-Suisse de l'accumulateur et des procédées Theryc-Oblasser Nr. 86623.
Schneider und Elektricitätswerke Triberg, C. Meissner & Co. Nr. 86819.
Elektricitäts-Gesellschaft Gelnhausen Nr. 86983.
Faure und King Nr. 87040.
Elektricitätswerke Triberg. C. Meissner & Co. Nr. 87151.
Dannert und Zacharias Nr. 88610.
Hopfelt Nr. 88649.
Elektricitätsgesellschaft Triberg Nr. 88722.
Courtenay Nr. 88877.
Krecke Nr. 89421 und 89422.
Weise Nr. 89512.
Ribbe Nr. 89515.
Akkumulatorenfabrik, Aktiengesellschaft Hagen i. W. Nr. 90092.
Headland Nr. 90198.
Leitner Nr. 90354.
Lucas Nr. 90446.
Commelin und Viau Nr. 90641.

Amerikanische Patente.

Ribbe Nr. 553596.
Boucher Nr. 553831.
Samuels Nr. 556027.
Buckland Nr. 556660.
Pirsch Nr. 556769.
Süssmann 556782.
Vetter Nr. 557920.
Kitsee Nr. 558692.
de Dormeel Nr. 561872.
Gülcher Nr. 562396.
Schneider Nr. 564652.
Hübner Nr. 565140.
Dickerson 565727.
Goold Nr. 565741.
Schaefer und Heinemann Nr. 566231.
Petschel Nr. 566531.
Rhodin Nr. 567044 und 567045.
Fawkes Nr. 567705.
Langelaan Nr. 570028.
Madden Nr. 570224.
Weise Nr. 570619.
Woodward Nr. 571143.
Körner Nr. 571598.
Madden Nr. 572363.
Grindle Nr. 574322.

Englische Patente.

Bersey Nr. 475 von 1895.
Stewart Nr. 477 von 1895.
Willcox Nr. 719 von 1896.
Leitner Nr. 780 von 1895.
Faure und King Nr. 1731 von 1895.
Barber-Starkey Nr. 2315 von 1895.
Linde Nr. 3091 von 1896.
King Nr. 4434 von 1896.
Luckow Nr. 5152 von 1895.
Schneider Nr. 8659 und 8660 von 1896.

Majert Nr. 8695 von 1896.
Rhodin Nr. 8728 von 1895.
Menges Nr. 8904 und 8905 von 1895.
Faleros und Lumley Nr. 10448 von 1895.
Freund Nr. 10951 von 1895.
Eremin Nr. 11032 von 1895.
Niblett Nr. 11659 von 1895.
Weise Nr. 12417 von 1895.
Fabro Nr. 14902 von 1895.
Jungner Nr. 15880 von 1895.
Schneider Nr. 16762 von 1896.
Drake und Gorham Nr. 17655 von 1895.
Preiss Nr. 19301 von 1896.
Schanschieff Nr. 19669 von 1895.
Körner Nr. 19745 von 1895.
Grindle Nr. 20505 von 1896.
Allan, Powell und Tibbits Nr. 22120 von 1895.
Engl und Wüste Nr. 22233 von 1895.
Dannert, Windolff u. Zacharias Nr. 22505 von 1895.
Epstein Nr. 24516 von 1895.

Elektromagnetische Aufbereitung.

Wie jedes vorhergehende, so hat auch dieses Jahr zunächst die übliche Anzahl patentirter Konstruktionsvorschläge für elektromagnetische Sortirapparate bekannten Prinzipes gebracht, unter denen ja, wie wir gleich sehen werden, einzelne recht brauchbare Vorrichtungen zu finden sind. Neben diesen mehr alltäglichen Vervollkommnungsversuchen ist aber ein Fortschritt zu verzeichnen, welcher die allergrösste Beachtung verdient, da seine Tragweite heute noch nicht annähernd gewürdigt werden kann: ich meine das Verfahren von Wetherill, auf welches ich, um vorerst die nach den altbekannten Grundsätzen arbeitenden Apparate kurz zu erledigen, am Schlusse dieses Kapitels näher eingehen werde.

Whitacre und Wolfe (vergl. dieses Jahrbuch **2.** 84) haben weitere Patente auf Apparate erhalten, um aus Flüssigkeiten und Schlämmen wie Porcellan- und Emaillemassen magnetisirbare Metalltheilchen zu entfernen. Nach dem amerikanischen Patente Nr. 564858 sind um ein die Flüssigkeiten oder Schlämme zuführendes Rohr *A* radial vier Elektromagnete *B* mit den Polschuhen *C* angeordnet. Ausserdem springen an der Stelle der Rohrwand, an welcher aussen diese Elektromagnete sitzen, nach innen radial gerichtete Keile *R* und *S* vor zum Zwecke der Vergrösserung der magnetisirten Berührungsfläche der Rohrwand mit der zu reinigenden Flüssigkeit.

Genau gleiche Elektromagnete *L* sind radial um die vertikale Röhre befestigt und ihre Pole reichen hakenförmig ins Innere derselben. Der von *F* ausgehende Stromkreis geht nacheinander durch die Wicklungen der Magnete *L* und *B*. Beim Stromschluss ziehen

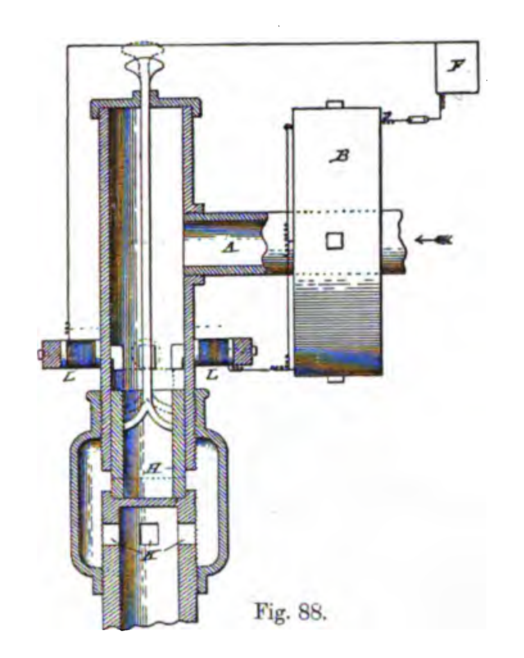


Fig. 88.

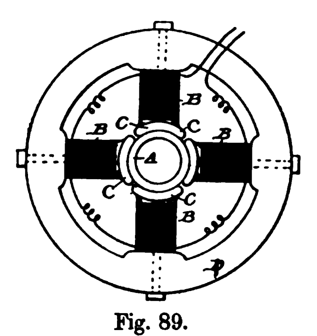


Fig. 89.

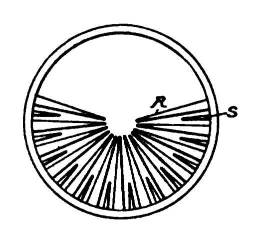


Fig. 90.

die Magnete *L* das Ventil *H* an und die Flüssigkeit bewegt sich durch *K* in die Abflussröhre, d. h. der Scheider beginnt zu arbeiten. Wird der Stromkreis unterbrochen, so schliesst Ventil *H* ab; es kann also keine Flüssigkeit abfliessen, wenn die Magnete nicht wirken. Stift *M* dient zum Bewegen des Ventiles von aussen. Das Entfernen der festgehaltenen Metalltheilchen geschieht nach dem Entmagnetisiren durch einen kräftigen Wasserstrom.

U. S. A. P. Nr. 564859 derselben Erfinder zeigt nur eine wenig veränderte Apparatform gleichen Systemes und für den gleichen Zweck. Die sich diametral gegenüber angeordneten Elektromagnete *D* enden mit den unter ca. 45° geneigten Verlängerungen *E*, welche dicht in das Scheidegefäss *A* eingesetzt sind.

Die radial angeordneten Elektromagnete *G* bethätigen Ventil *F*. Der Stromkreis, von *L* ausgehend, durchfliesst die Windungen von *G* und *D*.

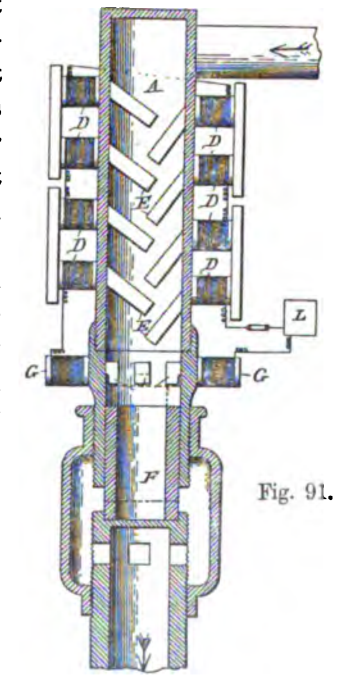


Fig. 91.

Noch einige andere Ausführungsmodifikationen enthält das amerikanische Patent Nr. 573741, welches noch am Schlusse dieses Jahres ertheilt wurde. Entweder wird ein Rohr aus diamagnetischem Materiale zwischen den der Rohrform sich eng anschliessenden Polschuhen *C* eines Elektromagneten *B* hindurchgeführt (Fig. 92) oder die Pole *C* bilden selbst ein Rohr (Fig. 93 und 94), welches mit Schrauben-

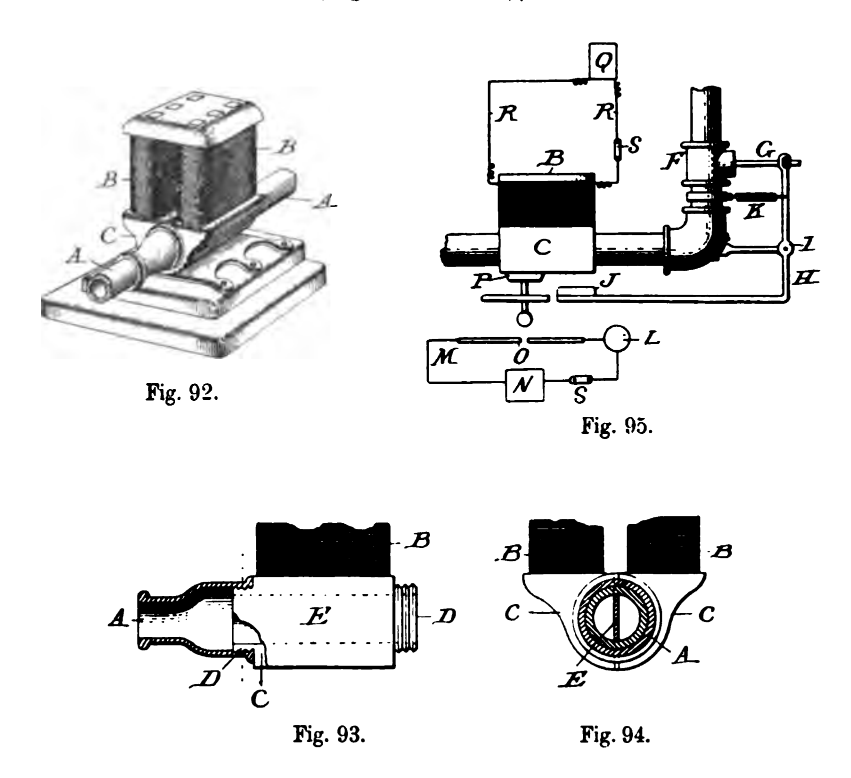


Fig. 92.

Fig. 95.

Fig. 93.

Fig. 94.

stutzen *D* versehen ist, auf die dann Rohrleitungen *A* aufgeschraubt werden können. Natürlich dürfen sich die beiden Polschuhe nicht direkt berühren, und sind daher, durch ein diamagnetisches Diaphragma *E*, durch welches ein wasserdichter Verschluss hergestellt werden kann, also z. B. durch eine mit den Polschuhen verlöthete Messigplatte getrennt.

Figur 95 zeigt dann noch weitere Ausrüstungstheile für diese Vorrichtung, bestehend in einem elektromagnetisch arbeitenden Ventilverschlusse und einer ebenso betriebenen Alarmglocke. Die Schieberstange *G* des Ventiles *F* wird durch eine Feder *K* mit einer gewissen Kraft in das Ventil hineingedrückt, während der in *I* gelagerte Kniehebel *H* die Stange *G* zurückzuziehen bestrebt ist, sobald

in Folge der Erregung des Magneten *B* der am unteren Ende des Hebels *H* befestigte Anker *J* angezogen wird. Ein andrer, ebenfalls an einem Hebel beweglicher Anker *P* wird gleichfalls durch die Magnete *B* während des Betriebes angezogen, fällt aber bei jeder Betriebsunterbrechung ab, um mittelst eines an seinem unteren Ende hängenden Metallkontaktes bei *O* einen Stromkreis *M* zu schliessen, in welchem ein Element *N* und eine Glocke *L* angebracht sind. — *Q* ist die Stromquelle, *R* die Leitung für die Magnetwicklungen; *S* sind Ausschalter für beide Stromkreise.

Schliesslich wäre noch ein mit der Hand zu führender Scheider derselben Erfinder zu erwähnen. Auch mit diesem Apparate sollen Metall- speziell Eisentheilchen aus Schlämmen ausgelesen werden. (U. S. A. P. Nr. 555 546.) Zwei Hufeisenmagnete *A* und *B* sind mit einem in der Mitte der Bügel sich aufsetzenden Fortsatze versehen, um welche zunächst die Drahtspule *C* gewickelt ist, während oberhalb derselben ein Griff *D* angebracht ist. Die Enden der Drahtspule sind in Form eines dünnen Kabels *E* durch den Griff hindurchgeführt. Die Spule *C* ist mit einem hermetisch schliessenden Gehäuse umhüllt, welches Feuchtigkeit von diesem Apparattheile abhalten soll.

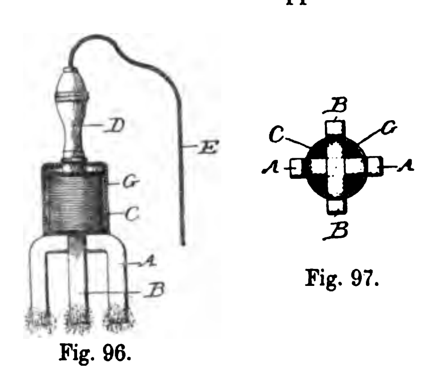


Fig. 96.

Fig. 97.

Von den beiden auf Scheider für Erzschlämme entheilten Patenten von Barnard, Moore und Atkinson (U. S. A. P. Nr. 553446 und 560184) wird es genügen, eins hier kurz zu berücksichtigen; sie stimmen in allen wesentlichen Punkten überein.

Das zu scheidende Material fliesst als Schlamm durch ein Gerinne *I*, über welches quer ein mit Stäben *m* besetztes Transportband *G* aus nichtmagnetischem Materiale gezogen wird. Dasselbe bewegt sich um die Walzen *C*, welche von der Riemenscheibe *K* aus ihren Antrieb erhalten. Zwischen dem Transportbande ist frei schwebend, oder von einem Kasten *E* umgeben, eine Reihe von Elektromagneten *D* angebracht. Sie sind durch Schrauben *b* an einer Platte *F* befestigt, welche wieder mit Hülfe der Stäbe *e* auf dem Hauptrahmen *A* ruht. Am oberen Rande des Kastens sind Luftlöcher *a* angebracht. Um das Transportband stets in seine richtige Lage und Spannung bringen zu können, sind die Walzen *C* auf einem verschiebbaren

Rahmen B so angeordnet, dass das Lager H für die Welle der einen Walze (links in Fig. 98) verschiebbar ist. Während nun das Trans-

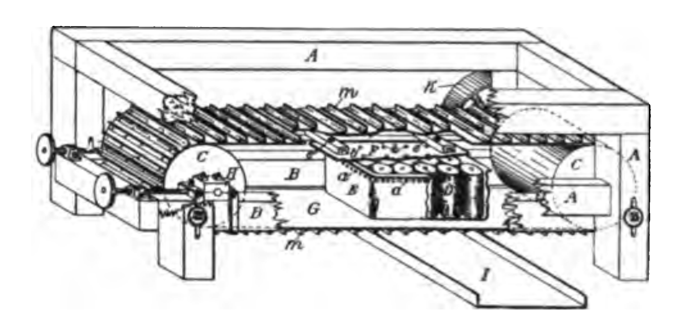


Fig. 98.

portband unter den Magneten her zieht, werden magnetisirbare Theile aus dem Gerinne I gehoben und ausserhalb desselben, auch ausserhalb des magnetischen Feldes, in ein geeignetes Gefäss fallen gelassen.

Fig. 99. Fig. 100.

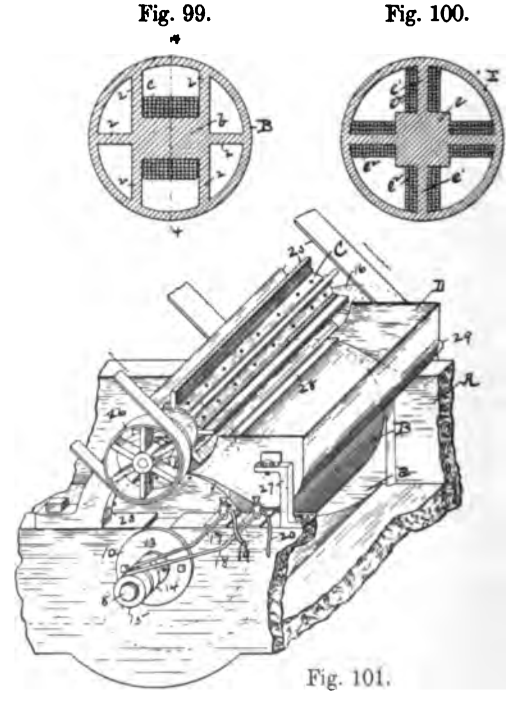


Fig. 101.

Als letzter der Schlammscheider sei noch ein Apparat von Hamilton erwähnt (U. S. A. P. Nr. 571 362). In einem Schlammgerinne A ist ein drehbarer, hohler Eisencylinder B angeordnet, der in seinem Innern, gestützt durch sechs Flügel 2 einen mit Drahtwicklung c versehenen Kern b trägt. Beide Enden von B sind mit je einer Hartgummiplatte 3, einer Schicht 4 isolirenden Kittes und einer mit Gummiringen 6 abgedichteten und mit Schrauben 7 auf dem Cylindermantel B befestigten Eisenplatte 5 verschlossen, um jede Feuchtigkeit aus dem Innern abzuhalten. Die Enden der Draht-

wicklung sind durch die hohle Welle 8 hindurch geführt und in die isolirt von einander auf die Welle aufgesetzten Metallkragen 14 und 15 eingelassen, durch welche sie mittelst der Bürsten 17 und 18 an die Leitungen 19 und 20 angeschlossen sind. — Die durch den

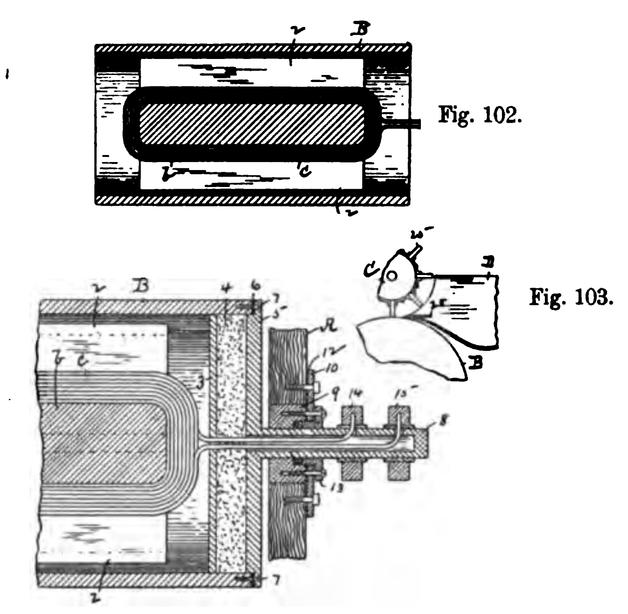


Fig. 102.

Fig. 103.

Fig. 104.

magnetisirten Eisencylinder aus dem unten in dem Gerinne fliessenden Schlamme gehobenen Bestandtheile des Schlammes sollen oben durch eine mit Gummistreifen 25 besetzte Walze *C* in einen Sammelbehälter *D* abgestrichen werden.

Unter den trocknen Scheidern hat Eickemeyer die Wenstrom-Maschine (U. S. A. P. Nr. 373211) nicht unwesentlich verbessert. Nach den amerikanischen Patentschriften Nr. 567381 und 567382 besitzen die neuen Apparate jetzt folgende Einrichtung: In dem ersteren trägt ein feststehender, halbcylindriger Eisenkern, dem die beiden Holzklötze l und l^1 vorgeschraubt sind, die Querrippen K^2, K^3, K^4 und K^5. Auf den Klötzen l und l^1 angeordnete Stifte 1 bis 16 geben den Wicklungen m auf den Polkernen K^2, K^3, K^4 und K^5 den nöthigen Halt; die Stifte n trennen die Wicklungen zweier benachbarter Kerne, die so gelegt sind, dass zwei aufeinander folgende immer entgegengesetzt magnetisirt werden, also z. B. K^2 und K^4 werden Südpole, K^3 und K^5 Nordpole. Der Strom wird durch die zum Theil hohle Achse B zugeführt. Die Separatortrommel wird gebildet durch die beiden Zahnräder c^1, mit denen die beiden

Ringe *e* verschraubt sind und zwischen denen der wirksame Theil der Trommel montirt ist. Letzterer besteht aus weichen Eisenlamellen D, D^1, die mit isolirenden Holzlagen *f* abwechseln. Die Eisenlamellen D sind alle gleich, werden aber so angeordnet, dass von zwei aufeinander folgenden die erste das kurze, die zweite das lange Ende links hat, so dass die eine unter dem Einfluss der Polkerne K^2 und K^4, die zweite unter der Wirkung von K^3 und K^5 steht.

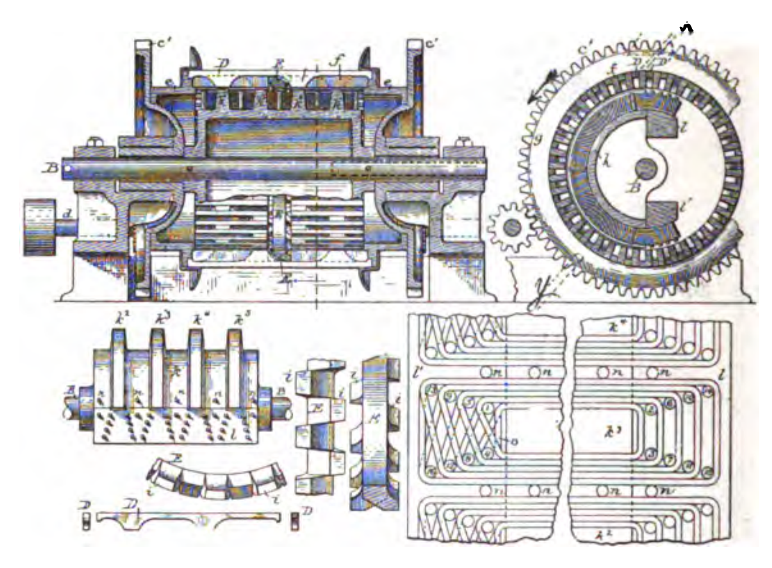


Fig. 105.

Ein in der Trommel angeordneter Ring E schützt die Lamellen D gegen Durchbiegung durch die anziehende Kraft der Magnete. Das Trennungsgut wird bei X aufgegeben und fliesst bei Y ab, wobei die Trommel, die ihren Antrieb von *d* erhält, im Sinne des Pfeiles gedreht wird.

Die in den Fig. 106 und 107 dargestellte Scheidetrommel der zweiten Maschine ist der oben beschriebenen vollständig gleich. Es ist jedoch der dort verwendete Magnetkern durch zwei feststehende Elektromagnete ersetzt, von denen der untere C genau so gebildet ist wie im Obigen beschrieben, der obere dagegen hat sechs Polkerne d^1, d^2, d^3 u. s. w., die in der Längsrichtung der Achse angeordnet sind und so gewickelt werden, dass Nord- und Südpole abwechseln. Beim Drehen der Trommel über diesen Magneten B ändert sich der Magnetismus der Lamellen beständig von N in S. Gelangen sie in das Gebiet von C, so behalten die einzelnen Lamellen konstanten Magnetismus, bis sie in neutrales Gebiet gelangen, wo die bisher festgehaltenen Theile ab-

fallen. Zweck dieser Anordnung ist, durch das anfänglich beständige Ummagnetisiren die magnetisirten Metalltheilchen kleine Bewegungen ausführen zu lassen, wobei etwa zwischen diesen eingeschlossene nichtmagnetische Theile abfallen können. Das Aufgeben geschieht bei X, die Drehung im Sinne des Pfeiles.

Fig. 106. Fig. 107.

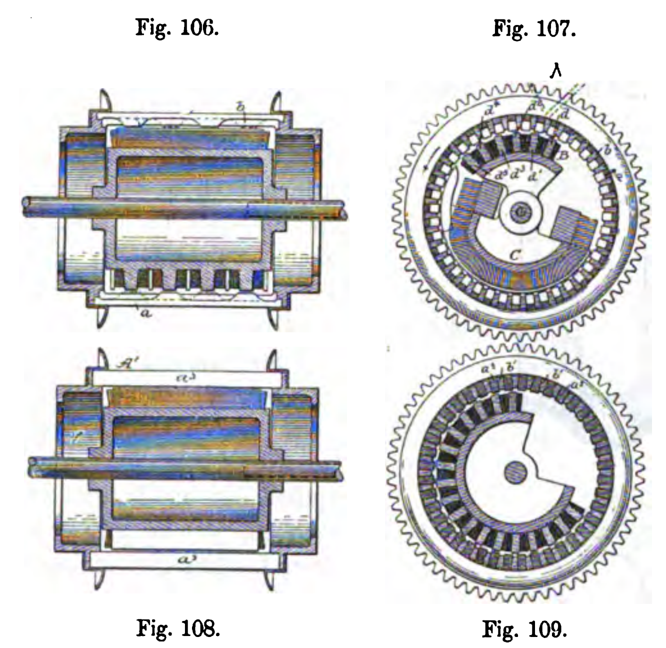


Fig. 108. Fig. 109.

Fig. 108 und 109 zeigen eine weitere Abänderung dieses Systemes. Hier ist wieder ein feststehender Elektromagnet mit Längskernen verwendet; dadurch ist eine sehr einfache Form für die Eisenlamellen der Trommel erhalten; diese sind einfache prismatische Stäbchen a^3, die durch die Klötzchen b^1 isolirt werden.

Die elektromagnetischen Scheider von Reed (U. S. A. P. Nr. 572369) werden von dem Erfinder als Verbesserungen seiner schon seit 1892 durch die amerikanischen Patentschriften Nr. 466513 und 466515 bekannt gewordenen Konstruktionen bezeichnet. Wir halten weder die früheren noch die jetzigen Apparate für brauchbar und ökonomisch und beschränken uns daher darauf, auf die Patentschriften selbst oder die mit Abbildungen versehenen Referate in Bd. III der Zeitschrift für Elektrochemie zu verweisen.

Etwas abweichend von den gängigen Scheidertypen sind die Maschinen von Sanders und Thompson (U. S. A. P. Nr. 573485) gebaut. Die Erfinder haben die Beobachtung gemacht, dass, wenn

man einen geeigneten Anker so in die Nähe der Pole eines Magneten bringt, dass der zwischen beiden verbleibende Raum nicht den Hauptweg der magnetischen Kraftlinien bildet, gerade das magnetische Feld dieses Zwischenraumes für die Erzscheidung ganz besonders geeignet ist.

Zur näheren Erläuterung der Ausführung ihrer Apparate verweisen die Erfinder zunächst auf die schematischen Darstellungen in den Fig. 110 und 111. Wenn A einen gewöhnlichen Hufeisenmagneten mit den Polen N und S bezeichnet, und man sich diese Pole mit Eisenfeilspänen bestreut denkt, so wird die Hauptmasse derselben sich bei a ansammeln, während sich das Uebrige etwa in der bei s und n angedeuteten Weise lagern wird.

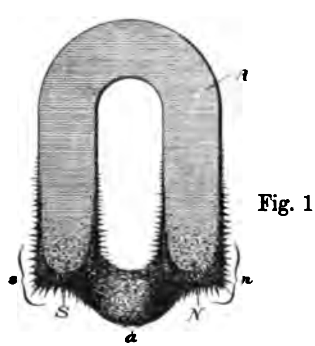


Fig. 110.

Führt man aber in die Nähe der Magnetpole zwei Anker A^2 und A^3, wie dies in Fig. 111 angedeutet ist, so wird das vorher bei a gelegene Hauptfeld auf die Räume a^2 und a^3 verschoben, welche nun von eingestreuten Eisentheilen überbrückt werden. Bewegt man nun die Anker von den Polen fort, so bleibt ein grosser Theil der magnetisirten Massen an denselben haften, bis die Anker ganz aus dem Bereiche des magnetischen Feldes verschwunden sind und nun die mitgeführten Körnchen fallen lassen.

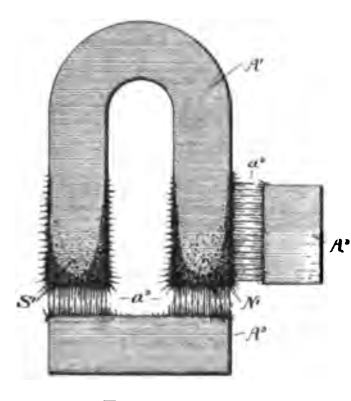


Fig. 111.

Die Fig. 112 und 113 stellen einen nach diesen Grundsätzen gebauten Apparat dar. Mittelst der in den Lagern b und b^1 drehbaren, von den Riemenscheiben c und c^1 angetriebenen Welle C kann die Schmiedeeisenplatte D in Umdrehung versetzt werden. Von den Schenkeln E und E^1 eines durch die Drahtspule E^2 erregten Elektromagneten liegt die Aussenfläche des oberen Schenkels E parallel zur Platte D, während die äussersten Kanten der Pole in eine tangential an die Plattenperipherie gelegte Ebene fallen. Wird nun Erz durch den Trichter G aufgegeben, so wird es durch das Gerinne F in den Zwischenraum zwischen D und E geführt. Eine

mit Rändern und Querleisten h, h^1, h^2, h^3 versehene Platte H, H^1, welche die Platte D zum Theil umfasst, dient zum getrennten Auffangen der geschiedenen Produkte, von denen das Unmagnetische zwischen h und h^3, Zwischenprodukte zwischen h und h^1 und das reinste Paramagnetische zwische h^1 und h^2 ausgetragen wird.

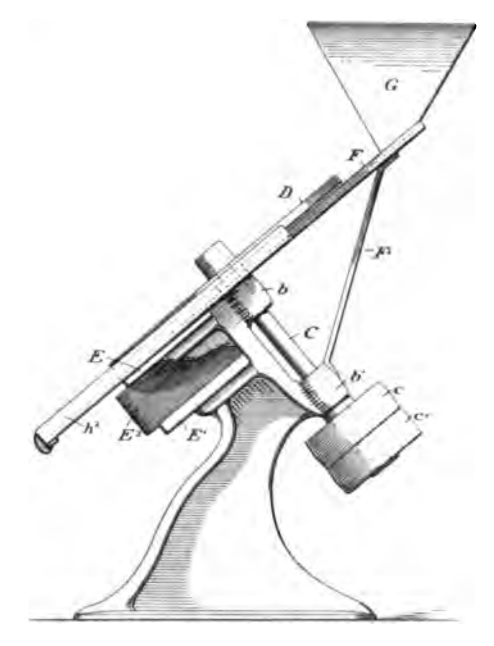


Fig. 112.

Ein wenig empfehlenswerther Scheider von Patzig ist nach der deutschen Patentschrift Nr. 86 513 in der Zeitschrift für Elektrochemie Bd. II, S. 111 beschrieben.

Als einen aussergewöhnlichen Fortschritt endlich haben wir, wie schon eingangs angedeutet, die Apparate und Arbeitsmethoden von Wetherill zu begrüssen. Wir müssen daher an der Hand der amerikanischen Patentschriften Nr. 555 792, 555 793 und 555 794, einer Mittheilung der Herren Wilkens und Nitze an das American Institute of Mining Engineers im Februar 1896, sowie auf Grund von persönlichen Mittheilungen des Herrn Wilkens und der Wetherill Concentrating Company etwas näher darauf eingehen.

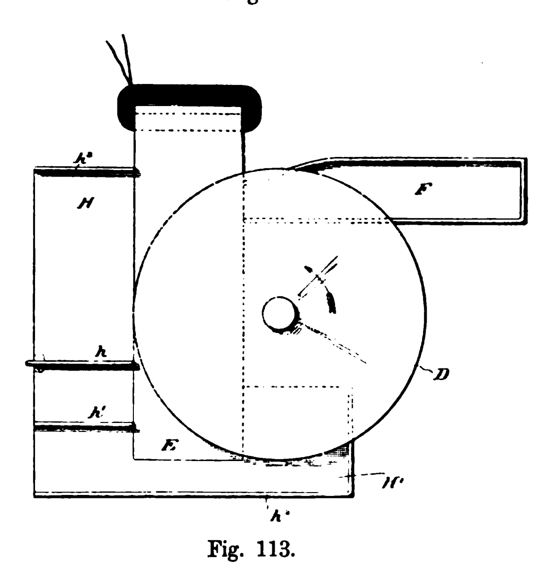


Fig. 113.

Wenn wir nach den Arbeiten von Faraday, Plücker, sowie ganz besonders Wiedemann alle bekannten Stoffe in paramagnetische

und diamagnetische eintheilen und unter ersteren diejenigen Stoffe vorstehen, welche von Magneten angezogen, unter letzteren solche, welche von beiden Polen eines Magneten abgestossen werden, so zerfällt doch die erste Gruppe wieder in zwei Klassen, von denen eine äusserst leicht magnetisirbar, die andere für magnetische Einflüsse nur in sehr geringem Maasse empfänglich ist. Ausser den Metallen Eisen, Nickel und Kobalt gehören zu den ersteren dieser Klassen noch die bekannten Mineralien Magnetit (Magneteisenerz, $Fe_3 O_4$) und Pyrrhotin (Magnetkies, $Fe_{11} S_{12}$). Zu der zweiten Klasse sind dann alle übrigen paramagnetischen Metalle und viele ihrer Verbindungen, auch eine grosse Zahl der nicht genannten Verbindungen von Eisen, Kobalt und Nickel zu rechnen.

Die paramagnetischen Metalle sind: Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom, Cer, Titan, Palladium, Platin, Osmium.

Die diamagnetischen Metalle sind Wismuth, Antimon, Zink, Zinn, Cadmium, Natrium, Quecksilber, Blei, Silber, Kupfer, Gold, Arsen, Uran, Rhodium, Iridium, Wolfram.

Die Aufbereitungstechnik hat natürlich in erster Linie die paramagnetischen Stoffe ins Auge zu fassen. Unter diesen hatte man sich bisher ausschliesslich mit der oben zuerst aufgeführten Klasse von Stoffen beschäftigt, welche, um mit Faraday zu sprechen, eine hervorragende Leitfähigkeit für den magnetisirenden Induktionsstrom bezw. für die induzirenden Kraftlinien besitzen. Wie gross der Abstand der genannten wenigen Metalle und Erze der ersten Klasse von der grossen Zahl der Vertreter der zweiten Klasse gerade in Bezug auf diese Eigenschaft ist, wird ein einfaches Zahlenbeispiel zeigen. Drücken wir das Leitvermögen des Stahles für die magnetischen Induktionslinien durch die Zahl 100 000 aus, so kommt dem Magnetit die Zahl 65 000, dem Siderit (Spatheisenstein, $FeCO_3$) nur 120, dem Hämatit (Rotheisenerz, Eisenglanz, $Fe_2 O_3$) 93 bis 43 und dem Limonit (Brauneisenstein, Ferrihydrate mit wechselndem Hydratwassergehalt) 72 bis 43 zu.

Wer die Litteratur über elektromagnetische Scheider verfolgt hat, wird wissen, dass alle die vor Wetherill konstruirten Apparate nur solche Produkte zugute zu machen im Stande waren, welche Bestandtheile hoher Leitfähigkeit oder, um in der Sprache der neueren Elektrotechnik zu sprechen, hoher Permeabilität für die induzirenden Kraftlinien enthielten. Vom Standpunkte der Aufbereitungspraxis galten thatsächlich ausser Eisen, Nickel, Kobalt, Magnetit und Pyrrhotin alle Metalle, Erze und sonstigen Metallverbindungen für unmagnetisirbar. Der klarste Beweis für die allgemeine Anerkennung

dieser irrthümlichen Auffassung der wahren Verhältnisse liegt darin, dass bei allen bisher zur Ausführung gekommenen und dauernd in Betrieb genommenen Anlagen — und es handelte sich hier stets nur um die Verarbeitung von Eisen führen dem Materiale — für die elektromagnetisch zu scheidenden Erze, welche das Eisen nicht in Form von Fe_3O_4 enthielten, Röstprozesse vorgesehen waren, um die vorhandenen Eisenverbindungen in Fe_3O_4 oder, wie einige Patentbeschreibungen behaupten, in Metall überzuführen. Zahlreiche Anlagen dieser Art sind in Deutschland, Oesterreich, Frankreich, Spanien, Sardinien und Nordamerika in Betrieb.

Wetherill hat als der erste den praktischen Beweis erbracht, dass nicht nur die Verarbeitung aller vom praktischen Standpunkte aus bisher für unmagnetisirbar gehaltenen Eisenerze ohne jede Röstung möglich ist; er hat auch die direkte Scheidung von Produkten durchgeführt, an deren elektromagnetische Aufbereitung man selbst unter Berücksichtigung einer vielleicht möglichen vorgängigen Röstung nie gedacht hat.

Das Prinzip des Verfahrens besteht in der Verwendung eines hoch konzentrirten magnetischen Feldes, durch welches die schwach permeablen Stoffe eine geringe Ablenkung aus der ihnen durch die Transportvorrichtungen der Maschine ertheilten Bewegungsrichtung erfahren, um somit direkt oder indirekt in ein für sie bestimmtes Sammelgefäss übergeführt zu werden. Dieser Zweck wird nun durch verschiedene äusserst einfache Apparate erreicht.

Mag die Einrichtung der bisher gebauten Scheidetypen zunächst an einigen rein schematischen Skizzen erörtet werden.

Form I. Fig. 114—116 zeigen uns zwei auf je zwei Riemenscheiben laufende, sich kreuzende Transportbänder, von denen das obere unmittelbar unter den Enden der nach dem magnetischen Felde zu keilförmig sich verjüngenden Pole eines Elektromagneten fortschleift. Das zweite Transportband, welches bei *a* mit dem zu scheidenden Gemische beschickt wird, zieht unterhalb des magnetischen Feldes dicht unter dem ersten Bande her. Magnetisirbares Material nun wird während des Vorbeiziehens unter dem starken Magnetfelde gegen

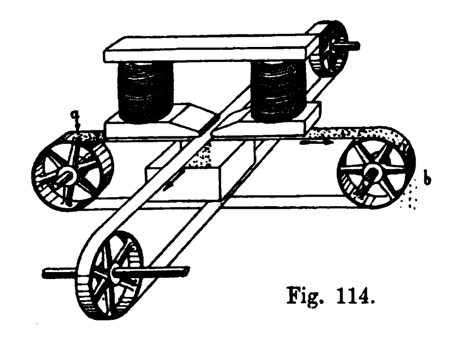


Fig. 114.

die Unterseite des obersten Riemenstranges angezogen, fällt aber, sobald der Riemen das Magnetfeld wieder verlässt, gleich wieder in

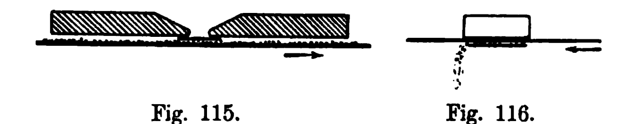


Fig. 115. Fig. 116.

einen bereit gehaltenen Sammelkasten ab, während das weniger Permeable und das Diamagnetische bei *b* ausgetragen werden.

Form II. Die schraffirten Flächen in Fig. 117 zeigen die keilförmig zugespitzten Magnetpole im Schnitt. Um dieselben werden in der Richtung der Pfeile Riemen aus Segeltuch oder anderem nichtleitenden Materiale gezogen. Kommt nun das zu scheidende Erz, von einem Transportbande *a* geführt, in das magnetische Feld, so wird das Magnetisirbare genug gehoben, um nun dem Transportbande *b* zu folgen und endlich in den Kasten *d* abgeliefert zu werden. Die Intensität der Magnetisirung genügt aber nicht zur Ueber-

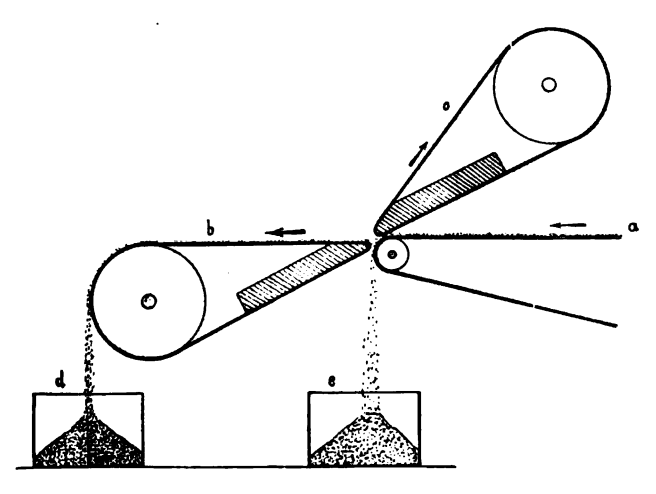


Fig. 117.

windung des steilen Hubes des Riemens *c*; es wird also alles leichter Permeable bei *d* abgeliefert, während das magnetisch hier nicht beeinflusste Material in den Kasten *e* fällt.

Form III. Bei der in Fig. 118 dargestellten Konstruktion führen beide Transportbänder das zu scheidende Material dem magnetischen Felde zu. Innerhalb des letzteren fällt das Diamagnetische mit wenig permeablen Paramagnetischem senkrecht nach unten in einen mitten

unter dem Magnetfelde aufgestellten Kasten. Das magnetisirte Material wird durch die beiden Transportbänder ein wenig nach beiden Seiten gezogen; es wird sich also in den beiden seitlich aufgestellten Kästen sammeln.

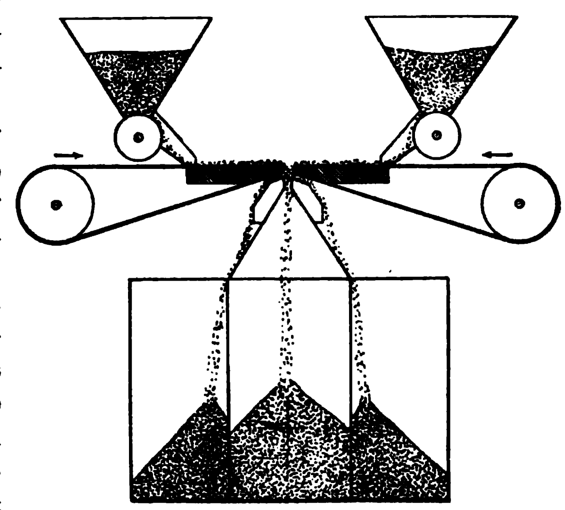


Fig. 118.

Die genaueren Ausführungs-Bedingungen, besonders der Apparatformen II und III, sind in den Fig. 119—122 dargestellt. In beiden Fällen sind Doppelmagnete vorgesehen. Das erste Referat über die Wetherill-Maschinen in der Zeitschr. f. Elektroch. (2. 641) beschreibt eine solche mit nur einem Elektromagneten.

Nach Fig. 119 und 120 enthält die der Form II entsprechende Maschine zwei mit Wicklungen A versehene Magnete mit je zwei durch Bolzen C verstellbaren Polen B.

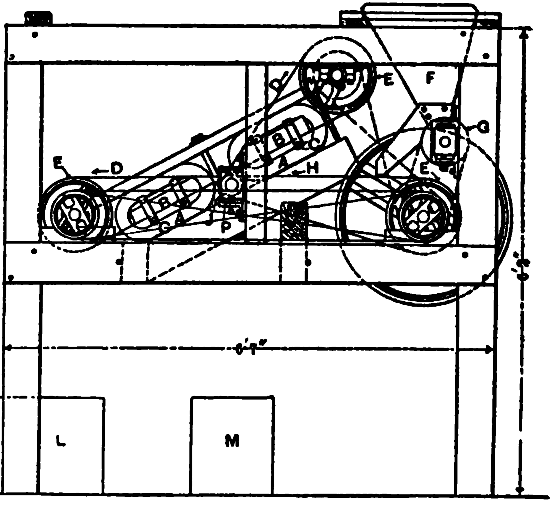


Fig. 119.

Liegen Stoffe von sehr geringer Permeabilität vor, so kann man auch durch Austausch zweier sich gegenüber stehender Pole durch eine Eisenplatte aus dem Magnetpaare einen einzigen Magneten von entsprechend verstärkter Wirkung herstellen.

Die von den Riemenscheiben E angetriebenen Riemen D laufen, wie dies schon oben angedeutet wurde, um die Magnetpole, wo ihnen in nächster Nähe des magnetischen Feldes durch die Trans-

portbänder *H* das Scheidegut zugeführt wird. Letzteres wird in die mit verstellbaren Walzenverschlüssen *G* versehenen Trichter *F* aufgegeben und so auf die Riemen *H* vertheilt, dass es in etwa 3 bis 5 mm hoher Schicht den Magneten zugeführt wird. Die aus Holz oder Messing bestehenden Walzen *J*, über welche die Transportbänder *H* laufen, lassen sich mittelst der verstellbaren Lager *P*, in denen sie mittelst der Wellen *K* gelagert sind, nach Bedarf heben und senken. Das nicht magnetisirte Material fällt in die Kästen *M*, das übrige in die Kästen *L*.

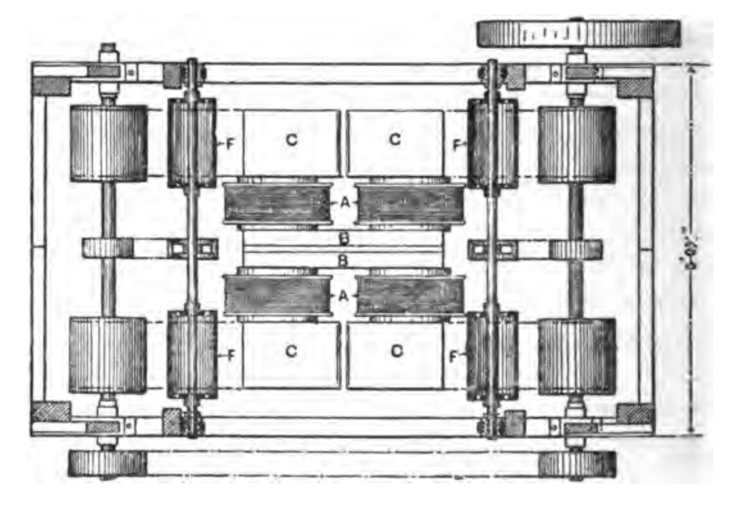


Fig. 120.

Diese Maschine ist vorwiegend für feinere Körnungen geeignet und hat sich besonders für Rotheisenstein führende Sande im Birmingham-Distrikte des Staates Alabama, Nordamerika, bewährt.

Nachstehende Maschine des Systems III verarbeitet auch gröbere Körnungen. In den Fig. 121 und 122 bezeichnen *A* die Magnetwicklungen, *B* die Verbindungsplatten der Magnetschenkel, *C* die Polstücke, um welche die Transportbänder *D* gezogen werden, *E* die Beschickungstrichter mit den das Aufgeben des Scheidegutes regelnden Walzen *F* und Schiebern *G*.

Das magnetisch hier nicht beeinflusste Material fällt in den durch die beiden verstellbaren Scheidewände *H* gelassenen Spalt in den mittleren Kasten *L*, während das magnetisirbare von den Riemen *D* ein wenig zur Seite gezogen wird, um dann sofort in die

Kästen *M* abzufallen. Zwischen die Platten *B* ist eine Holzplatte gelegt, wie dies in dem unter Fig. 121 dargestellten Schnitte zu sehen ist.

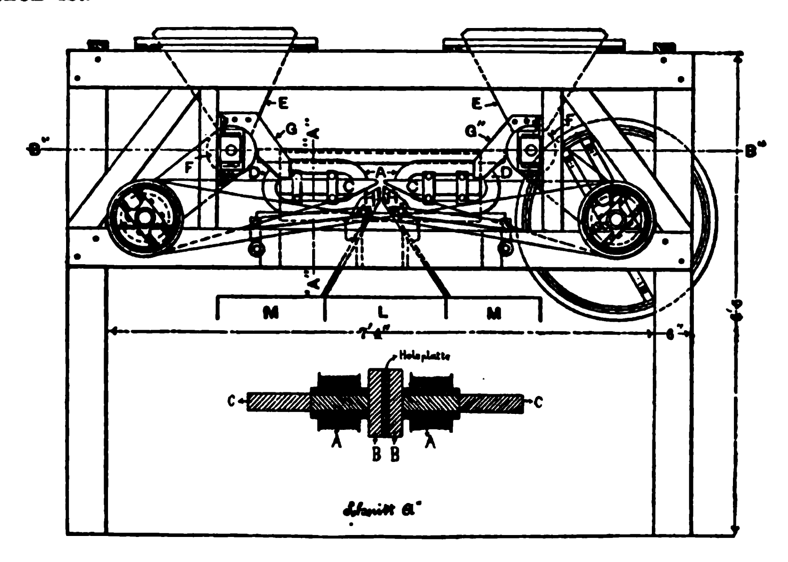


Fig. 121.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass diese Maschinen mit unwesentlichen Veränderungen auch für nasse elektromagnetische Scheidung eingerichtet werden können, wo dies erwünscht sein sollte; es

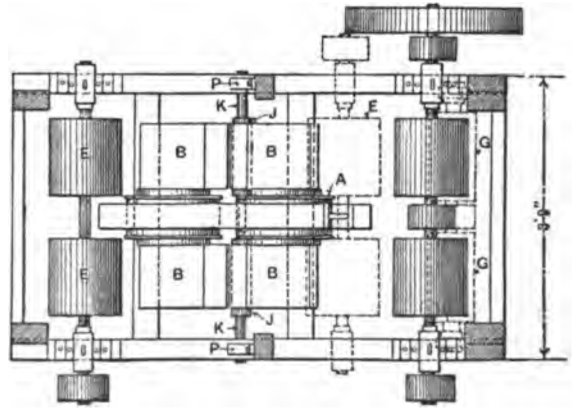


Fig. 122.

würden dann die wesentlichsten Theile der Apparate in Wasserbehältern zu montiren sein, was keine grossen Schwierigkeiten verursacht.

Kraftverbrauch und Verwendbarkeit der Wetherill-Scheider.

Trotz der hohen Konzentration des magnetischen Feldes, wie sie für diese wenig permeablen Stoffe erforderlich ist, genügt für den Betrieb derselben eine verhältnissmässig geringe Stromstärke.

Für die Scheidung der Zink und Eisen führenden Erze der Franklin- und Sterling-Gebiete in New-Jersey, Nordamerika, in welchem die paramagnetischen Stoffe aus Franklinit ($Zn[Mn]OFe_2O_3$), Tephroit (Mn_2SiO_4), Rhodonit ($MnSiO_3$), Granat, ($R_3''R_2'''[SiO_4]_3$; $R'' = Ca, Mg, Fe, Mn$; $R''' = Al, Fe, Cr$), und anderen selteneren Verbindungen bestehen und als erste Konzentrate erhalten werden, braucht man Stromstärken von 3 bis 8 Ampère.

Sandiger Rotheisenstein des Clinton-Gebietes verlangte 4 bis 8 Ampère.

Limonite (Brauneisenstein) und Pyrolusit (MnO_2) erforderten 10 bis 15 Ampère.

Es ist natürlich nicht möglich, für alle Mineralien einen bestimmten Stromverbrauch festzustellen, da selbst eine und dieselbe Art von verschiedenen Fundorten verschiedene Permeabilitäten aufweisen wird. Auch wird der Arbeitsaufwand oft sehr wesentlich durch die neben dem in erster Linie auszuscheidenden Bestandtheile noch vorhandenen ebenfalls paramagnetischen Stoffe grösserer oder geringerer Permeabilität beeinflusst werden. Aber darin, dass man oft durch eine geringe Veränderung der Intensität des magnetischen Feldes eine ganze Reihe paramagnetischer Stoffe verschiedener Permeabilität glatt von einander scheiden kann, liegt auch wieder ein sehr grosser Vorzug des Wetherill-Systemes. So bietet die Scheidung der nutzbaren Silikate der Willemit-, Olivin- und verwandter Gruppen sehr grosses Interesse. Der in neuerer Zeit so gesuchte Monazitsand, z. B. wurde vor meinen Augen durch zweimaliges Passiren über eine kleine Modellmaschine der Form I in reinen Monazit (Phosphate der seltenen Erdmetalle), Granat, dessen Zusammensetzung eben angegeben wurde und Rutil (TiO_2), geschieden.

Abgesehen von der Möglichkeit der Scheidung verschiedener Mineralien, hat man es auch in der Hand, aus einem einfacheren Erze Konzentrate verschiedenen Gehaltes und verschiedener Menge auszubringen, da ja die magnetisirbaren Körner selbst in solchen Fällen nicht die gleiche magnetische Permeabilität besitzen. Ein Beispiel dieser Art ist in dem Referate des Phillipp'schen Berichtes, S. 291, Heft 13, III. Jahrganges der Zeitschrift für Elektrochemie eingehend besprochen worden.

An elektromotorischer Kraft verbrauchen die bis jetzt auf Leistungen von 0,75 bis 3 Tonnen gebauten Maschinen je nach der Natur des zu scheidenden Materiales von 5 bis 30 Volt.

Da die Maschinen ausserdem an mechanischer Kraft etwa 0,25 P. S. verbrauchen, so beläuft sich der Gesammtkraftbedarf eines Scheiders auf 0,25 bis 0,75 P. S.

Um nun noch einen kurzen Ueberblick über die Erze zu geben, mit welchen bisher erfolgreiche Scheidungsversuche gemacht worden sind, so sei zunächst auf die gewiss nicht allgemein bekannte Thatsache hingewiesen, dass die Mangansalze eine beträchtlich grössere Permeabilität besitzen, als die entsprechenden Eisensalze, gleichgültig, ob diese Salze natürlichen Vorkommens oder künstlich dargestellt waren; so erforderte z. B. Mangansulfat ($MnSO_4$) 1 Ampère in derselben Maschine, in welchem zum Anziehen von Ferrosulfat ($FeSO_4$) 8 Ampère nöthig waren. Auch die natürlich vorkommenden Silikate des Mangans besitzen Eisen führenden Silikaten gegenüber eine bemerkenswerth hohe Permeabilität.

Die Möglichkeit der Ausscheidung von Eisensalzen aus Salzkrystallgemischen oder anderen Fabrikaten und Zwischenprodukten verdient ganz besonders von der chemischen Industrie beachtet zu werden; sie wird gewiss oft eine wesentliche Arbeitserleichterung gewähren.

Als paramagnetisch bei wechselnder Permeabilität haben sich nach zahlreichen Versuchen mit technisch wichtigeren Erzen erwiesen:

Rother und brauner Hämatit (Fe_2O_3), Siderit ($FeCO_3$), Chromit ($FeCr_2O_4$), Menaccinit (Titaneisensand mit Fe_2O_3 und wechselnden Mengen Ti_2O_3), Rutil (TiO_2), Franklinit ($Zn[Mn]OFe_2O_3$), Pyrolusit (MnO_2), Psilomelan (Manganhydrate wechselnder Zusammensetzung), Tephroit (Mn_2SiO_4), Rhodonit ($MnSiO_3$), Granat (vergl. S. 178).

Allem Anschein nach giebt es also kaum ein Erz oder anderes Mineral, welches sich bei Gegenwart von Eisen-, Mangan- und Chromverbindungen oder der Verbindungen der übrigen oben als paramagnetisch bezeichneten Stoffe nicht direkt aufbereiten liesse.

Die ausgedehnteste Anwendung wird das Verfahren wohl in der Aufbereitung armer Rotheisensteine, Spathe des Eisens und des Mangans, anderer Manganerze und der genannten Zink führenden Erze finden, obwohl heute kaum abzusehen ist, welchem speziellen Zweige der metallurgischen oder sonstigen chemischen Technik das neue Verfahren den grössten Nutzen bringen wird.

Für Deutschland wird diese Scheidungsmethode ganz besonders für die Aufbereitung der Blende und Bleiglanz führenden Eisenspathe

von Wichtigkeit sein, da diese Erze nun keiner vorbereitenden Röstung mehr bedürfen. Eine Anlage für diesen Zweck ist auch bereits in Siegen auf der Grube Lohmannsfeld im Bau begriffen. — Auch sei darauf hingewiesen, dass die mit der amerikanischen Wetherill Company befreundete Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vormals Wilhelm Grillo auf ihrem Zinkwerke zu Hamborn (Rheinland) eine Versuchs- und Demonstrationsanlage eingerichtet hat, welche zur Ausführung von Scheidungsproben bestimmt ist und jedem Interessenten in Betrieb gezeigt wird.

Ein besonders schlagender Beweis für das Abweichende der Wetherill'schen Arbeitsweise von den übrigen elektromagnetischen Aufbereitungsprozessen wurde durch Herrn Wilkens bei Gelegenheit einer Vorführung der Maschinen in Hamborn durch folgenden Versuch geliefert: Er liess unter denselben Bedingungen, unter welchen vorher eins der wenig permeablen Erze eine der Maschinen passirt hatte und glatt geschieden war, Magnetit aufgeben. Sofort setzte sich zwischen die Pole eine so feste Schicht des Erzes, dass die Maschine zum Stillstand kam. Der ganze Transportriemen bedeckte sich mit Säulen von Magnetit, welche sich in der Richtung der magnetischen Kraftlinien aufbauten.

Ueber Versuchsresultate, welche auf einem amerikanischen Werke mit Wetherill-Maschinen bei der Aufbereitung von Rotheisensteinen erhalten wurden, berichtete Phillipps in einer Reihe von Artikeln an das Engineering and Mining Journal 1896, Bd. 62. Da die Angaben von Phillipps und auch das über diese Mittheilungen in der Zeitschrift für Elektrochemie erschienene Referat einige Irrthümer und Ungenauigkeiten enthalten, so seien die letzteren in Folgendem hiermit richtig gestellt.

Bei einer Versuchsreihe wurde weicher „Clinton" Rotheisenstein getrocknet, in einem Steinbrecher aufgebrochen, auf einem Walzwerke weiter zerkleinert und durch ein 16-maschiges und ein 6-maschiges Sieb (Maschen auf den laufenden Centimeter) klassirt. Die mittleren der aus den Sieben erhaltenen Körnungen wurden der magnetischen Scheidung übergeben.

Der Gang der Scheidung war nun folgender:

Beim Aufgeben des rohen Erzes, welches etwa 39,20 % Fe und 40,16 % Unlösliches enthielt, betrieb man den Scheider mit einem Strome von 10 Ampère und 20 Volt. Es wurden erhalten:

59,3 % Haltiges und Durchwachsenes mit 54,10 % Eisen und 18,80 % Unlöslichem; ferner 40,7 % Taubes mit 16,70 % Eisen und 74,10 % Unlöslichem.

Das Gemisch aus reichhaltigem Erz und Durchwachsenem wurde noch einmal durch den Scheider geschickt, indem bei derselben Spannung die Stromstärke auf 8 Ampère verringert wurde. Nun erhielt man: 4 % (vom ursprünglichen Erze) Durchwachsenes mit 31,40 % Eisen und 52,20 % Unlöslichem; ausserdem 55 % (des ursprünglichen Erzes) Reicherz und Durchwachsenes mit 54,10 % Eisen und 18,70 % Unlöslichem.

Auch dieses letzte Produkt wurde noch einmal durch den Scheider geschickt und ergab schliesslich bei einem Strome von 6 Ampère und 12 Volt: 2,9 % Durchwachsenes mit 46,30 % Eisen und 30,50 % Unlöslichem, und 52,4 % (vom ursprünglichen Erze) Reicherz mit 56,40 % Eisen und 17,10 % Unlöslichem. Das Gesamtresultat war also:

	% des Roherzes	% Eisen	% Unlöslich
Reicherz	52,4	56,40	17,10
Durchwachsenes . .	6,9	38,85	41,35
Taubes	40,7	16,70	74,10

Man hätte natürlich, wie dies auch in der Praxis geschehen wird, nach der ersten Scheidung die Arbeit unterbrechen sollen; denn man hatte ja da schon 59,3 % Reicherz mit 54,10 % Eisen und 18,80 % Unlöslichem und hat schliesslich nach zweimaliger Wiederholung der Scheidung den Eisengehalt nur auf 56,40 % angereichert, dabei aber einen Verlust von 6,9 % Reicherz erlitten, was jedenfalls als ein recht ungünstiges Ergebniss auffallen muss. Betrachten wir dagegen nur das Resultat der ersten Scheidung, nach welcher wir eine Anreicherung von 38 % des Eisengehaltes und einen Verlust von 53 % des Unlöslichen zu verzeichnen hatten, so können wir damit wohl zufrieden sein. Eine Tonne des Konzentrates würde seinem Eisengehalte nach etwa 1,69 Tonnen des ursprünglichen Erzes gleichwerthig geworden sein, ganz abgesehen davon, dass letzteres überhaupt nicht verkäuflich war, während das Konzentrat überall als gutes Erz Absatz findet.

Bei der Untersuchung des durch das 16-maschige Sieb hindurchgegangenen Erzkleines stellte man darin einen Eisengehalt von 49,4 % neben 26,5 % Unlöslichem fest. Dass sich lediglich durch den Zerkleinerungs- und Siebeprozess eine derartige Anreicherung vollziehen konnte, lässt sich ja leicht durch die geringere Härte des Eisen führenden Bestandtheiles des Erzes erklären. Die Menge dieses Erzkleines beträgt 25 bis 35 % des groben Erzes. Wir können also, selbst wenn das Fördererz durchschnittlich nur 37 % Eisen

enthält, $^1/_4$ bis $^1/_8$ des letzteren während der trockenen mechanischen Aufbereitung als 49- bis 54-prozentige Waare erhalten. Das durch noch feinere Siebe erhaltene Erzklein zeigt nur einen um weniges höheren Eisengehalt, so dass man sich endgültig für das 16-maschige Sieb entschieden hat. Durch den Wetherill-Separator kann natürlich auch dieses Produkt noch weiter angereichert werden. Es ergab bei 10 Ampère und 20 Volt: 12,6 % Eisenerz mit 55,30 % Eisen und 17,12 % Unlöslichem; ferner 22,8 % Durchwachsenes mit 51,75 % Eisen und 21,10 % Unlöslichem und endlich 64,6 % Taubes mit 45,8 % Eisen und 30,35 % Unlöslichem. Es hat sich also der Eisengehalt im Reicherze um 11,9 % vermehrt, während sich der Gehalt an Unlöslichem um 35,4 % vermindert hat. Bei diesem Produkte erwies sich die elektromagnetische Aufbereitung also nicht als lohnend. Richtiger würde es vielleicht sein, dasselbe direkt nach dem Sieben zu briquettiren.

Auf alle Fälle muss es von dem für den Scheider besser geeigneten gröberen Körnungen getrennt werden, wie ja auch bei allen Aufbereitungsprozessen ein möglichst gleichmässiges Korn des Scheidegutes die zweckmässige Durchführung der Arbeit wesentlich erleichtert. Auch an dem zwischen 3- und 6-maschigen Sieben ausgetragenen Materiale wurde die Wirksamkeit der Wetherill-Maschine versucht, und zwar mit folgendem Resultate:

	% vom urspr. Erze	% Eisen	% Unlöslich
Grobe Körnung zwischen 3- bis 6-maschigen Sieben	24,0	35,40	46,34
Reicherz bei 6 Ampère	45,5	50,20	24,34
Durchwachsenes	19,0	43,00	34,95
Taubes	55,5	15,40	75,35

Durch nochmalige Scheidung des Durchwachsenen konnte man etwa die Hälfte desselben noch auf 50 % Eisen anreichern, so dass die Gesammtausbeute an Reicherz 55 % mit 50 % Eisen betrug.

Werden diese Resultate auf eine Tonne ursprünglichen Erzes berechnet, so ergiebt sich Folgendes:

	Gewicht engl. Pfde.	Werth per Tonne Doll.
Erzklein, durch 16-maschiges Sieb	739,2	0,45
Konzentrat, durch 6-maschiges Sieb	537,9	1,00
Konzentrat, durch 3-maschiges Sieb	295,7	0,55

Demnach würde sich der Gesammtwerth der aus einer Tonne Roherz erhältlichen Produkte auf 45,9 Cent stellen, kann aber nach Phillipps'

Ansicht auch leicht auf 50 Cent steigen, da die der Rechnung zu Grunde gelegten Werthe sehr niedrig gewählt sind. Immerhin würden schon 46 Cent einen recht ansehnlichen Nutzen erwarten lassen; denn die Kosten, einschliesslich Transport zu den Hochofenwerken des dortigen Distriktes, würden sich höchstens auf 20 Cent per Tonne stellen.

Versuche mit einem härteren Erze ergaben folgende Resultate:

Die zwischen einem 6- und einem 16-maschigen Siebe ausgetragenen Körnungen enthielten 37,60 % Eisen, 16,20 % Unlösliches und 15,00 % Kalk. Bei einer Stromstärke von 5 Ampère wurden erhalten:

	% vom urspr. Erz	% Eisen	% Unlösliches	% Kalk
Reicherz	55	48,70	10,26	9,76
Durchwachsenes . .	15	29,00	18,20	21,40
Taubes	29	18,20	27,00	25,12

Der Gewinn an Eisen betrug also 29,5 %, während sich die Verluste an Unlöslichem und Kalk im angereicherten Erze gegenüber dem Roherze auf 36,6 bezw. 34,9 % stellten.

Die zwischen Sieben von 3 und 6 Maschen ausgetragenen Körnungen, welche 34,50 % Eisen, 18,04 % Unlösliches und 17,10 % Kalk enthielten, lieferten bei 6 Ampère:

	% vom urspr. Erz	% Eisen	% Unlösliches	% Kalk
Reicherz	64	45,40	12,25	11,45
Durchwachsenes . .	7	25,80	17,95	24,02
Taubes	29	13,55	30,34	27,10

Dieser Versuch ergab also in den Anreicherungsprodukten einen Gewinn von 34,5 % Eisen, und einen Verlust von 32,1 % Unlöslichem und 33,0 % Kalk.

Ermuthigt durch diese Ergebnisse, welche zeigten, dass der als verschlackender Zuschlag geschätzte Kalk nicht vollständig in das Taube überging, sondern noch in hinreichender Menge in dem Reicherze verblieb, wurde nun ein noch ärmeres Erz in Arbeit genommen.

Das in Mengen von etwa 47 % zwischen den 15- und 40-maschigen Sieben Ausgetragene enthielt 32,8 % Eisen, 33,70 % Unlösliches und 9,90 % Kalk. Bei einer Stromstärke von 5,5 Ampère fielen:

	% vom urspr. Erz	% Eisen	% Unlösliches	% Kalk
Reicherz	43	47,70	14,50	8,40
Durchwachsenes . .	10	35,90	23,28	13,20
Taubes	47	21,60	42,70	8,80

Gewinn an Eisen im Reicherz 45,4 %, Verlust an Unlöslichem 56,9 %, an Kalk 15,1 %.

Gröbere, zwischen Sieben von 8 und 15 Maschen ausgetragene Körnungen (etwa 25 % vom ursprünglichen Erze), welche mit 31,8 % Eisen, 33,10 % Unlöslichem und 10,79 % Kalk zur Scheidung kamen, lieferten bei 8 Ampère:

	% vom urspr. Erz	% Eisen	% Unlösliches	% Kalk
Reicherz	44	43,15	19,66	8,80
Durchwachsenes . .	6	29,45	32,90	12,40
Taubes	50	22,80	43,82	12,52

Gewinn an Eisen 35,7 %, Verlust an Unlöslichem 40,6 %, an Kalk 18,4 %.

28 % des Roherzes gingen durch das 16-maschige Sieb hindurch. Dieses Erzklein enthielt: 42 % Eisen, 18,4 % Unlösliches und 10,9 % Kalk. Das harte Erz verhält sich also in Bezug auf die Anreicherung des Eisens in dem Erzklein beim Zerkleinern und beim Sieben genau wie das zuerst benutzte weiche Erz.

Der Phosphorgehalt erlitt keine merkliche Veränderung bei diesen Arbeiten und will man die Verminderung desselben auf chemischem Wege versuchen, da derselbe in Mengen von 0,35 % in dem Erze und dem Konzentrate enthalten ist. Hochofenwerken, welche auf Thomas-Roheisen arbeiten, könnte das Erz ja nur erwünscht sein; aus den Bemerkungen des Verfassers ist also zu schliessen, dass in dem dortigen Distrikte noch keine Thomaswerke existiren.

Schliesslich sei noch auf eine durch ausführliche Pläne ergänzte Beschreibung einer Aufbereitungsanlage für „Franklinit" auf den Gruben der Sterling Iron and Zinc Company zu Franklin Furnace, New-Jeresey, U. S. A. hingewiesen; erstere ist während des Druckes dieses Jahrbuches in der Zeitschrift für Elektrochemie erschienen.

Deutsche Patente.

Patzig, Scheiden von Eisen und Stahl aus nichtmagnetischen Stoffen. Nr. 86 513.

Brögelmann, Hirschlaff & Co., Verfahren zur Anwendung von Magnetstrom während des Giessprozesses. Nr. 90 563.

Amerikanische Patente.

Barnard, Moore & Atkinson, Magnetischer Scheider. Nr. 553 446.

Whitacre & Wolfe, elektromagnetischer Metall-Scheider. Nr. 555 546.

Wetherill, elektromagnetische Scheidung. Nr. 555 792, 555 793, 555 794.

Graves, elektromagnetischer Erzscheider. Nr. 557 121.

Barnard, magnetischer Scheider. Nr. 560 184.
Edison, Erzscheidung. Nr. 564 423.
Whitacre & Wolfe, Metallscheider. Nr. 564 858.
Eickemeyer, magnetischer Scheider. Nr. 567 381 und 567 382.
Hamilton, magnetischer Scheider. Nr. 571 362.
Reed, magnetischer Scheider Nr. 572369.
Sanders & Thompson, magnetischer Scheider. Nr. 573 485.
Whitacre & Wolfe, magnetischer Scheider. Nr. 573 741.

Englische Patente.

Wetherill, elektromagnetischer Scheider. Nr. 4805 und 4806 von 1896.
Peak, Umwandlung von Eisenoxyd in Eisenoxyduloxyd. Nr. 15 965 von 1896.
Robinson, elektromagnetischer Scheider. Nr. 15 260 von 1895.

Elektrothermische Apparate und Methoden.

1. Widerstandserhitzung, Erhitzung mittelst fester oder flüssiger Widerstände.

a) Die zu erhitzende Substanz als Widerstand.

So wichtige Fortschritte die metallurgische Technik dieser Erhitzungsmethode sowohl bei der Metallgewinnung, wie bei der Metallbearbeitung auch zu danken hat, so wenig scheint man sich in neuerer Zeit mit der Weiterentwicklung derselben zu beschäftigen. Es ist fast ausschliesslich die Maschinentechnik, welche z. B. beim Bau von Metall-Schweissmaschinen an diesem Systeme festhält. Die Konstrukteure elektrischer Schmelzöfen für die Gewinnung von Metallen, Carbiden und anderen speziell in neuerer Zeit wichtig gewordenen Produkten, sind fast ausschliesslich zur Verwendung des Lichtbogens als Wärmequelle übergegangen.

Ueber eine von der Thomson Electric Welding Company gebaute Radschweissmaschine, sowie über die Handhabung der letzteren berichtete „Industries and Iron“ in Bd. 21 von 1896 und die Zeitschrift für Elektrochemie in Bd. III, S. 167. Da es sich hier nur um die mechanische Bearbeitung von Metallgegenständen handelt, so sei auf die eben angeführten Quellen verwiesen.

Von den für chemische Zwecke bestimmten Oefen können einzelne der Vincent'schen Konstruktionen hierher gerechnet werden, wenn dieselben auch ebensowohl für Lichtbogen-Erhitzung bestimmt sein können.

Nach dem U. S. A. P. Nr. 551 014 z. B. wird das fein pulverisirte durch die Transportschnecke *K* von einem Beschickungstrichter aus zwischen die beiden Kohlenelektroden *B* und *D* geschoben. Hier

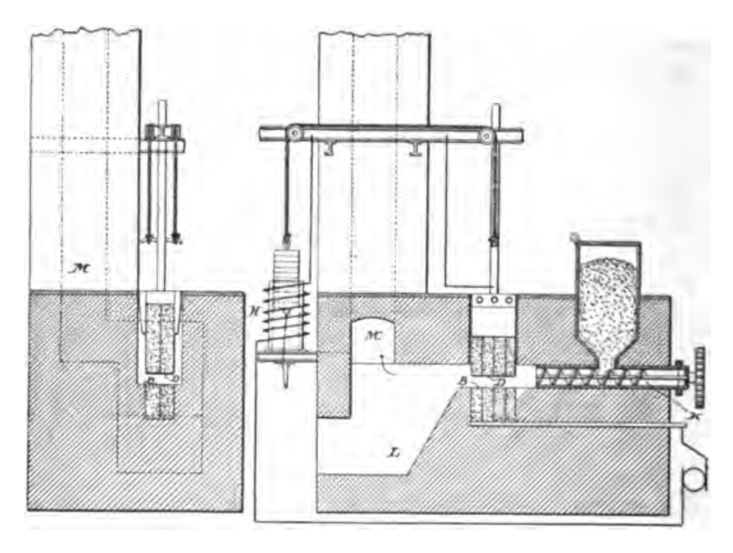


Fig. 123.

wird es geschmolzen und fliesst dann in den Sumpf *L*, von wo aus es nach Bedarf abgestochen wird. Gasförmige Produkte entweichen in den Fuchs *M*. Die Stellung der positiven Elektrode *D* wird durch die elektromagnetische Vorrichtung *H* regulirt.

In einem anderen Ofen desselben Erfinders sind die Elektroden in horizontaler Lage angeordnet, während Beschickung und Entleerung in der Richtung der Vertikalachse erfolgen. Die der amerikanischen Patentschrift Nr. 567 699 entnommene Abbildung (Fig. 124) stellt einen Vertikalschnitt durch die Mitte des Ofens dar. *A* bezeichnet das aus feuerfestem Materiale aufgeführte Ofenmauerwerk mit dem Schachte *B*, dessen Gicht *F* mit einer Vorrichtung versehen ist, welche die Beschickung auf den Herd hinunter drückt. Dieselbe besteht aus dem Trichter *D* und einer Transportschnecke *E*. Das Herdmauerwerk *H* ruht auf einer hydraulischen Hebevorrichtung, bestehend aus dem Wassercylinder *J*, mit Kolben *i*, der Kolbenstange *I* und der Herdplatte *G*. Um den Herd zu heben, lässt man durch das mit Ventil *p* versehene Rohr *P* Wasser mit hinreichend starkem Druck in den unteren Theil des Cylinders *J* eintreten. In einem durch *P* mit *J* verbundenen Standrohre *O* wird eine Wassersäule gehalten, um dem Gewichte des Herdes und dem auf diesen

ausgeübten Drucke entgegen zu wirken. Wird der Herd nach unten geschoben, so tritt das zurückweichende Wasser durch ein Rohr Q in einen Sammelbehälter R über, indem ein Ventil S, das die Mündung des Rohres Q verschliesst, zurückgedrängt wird.

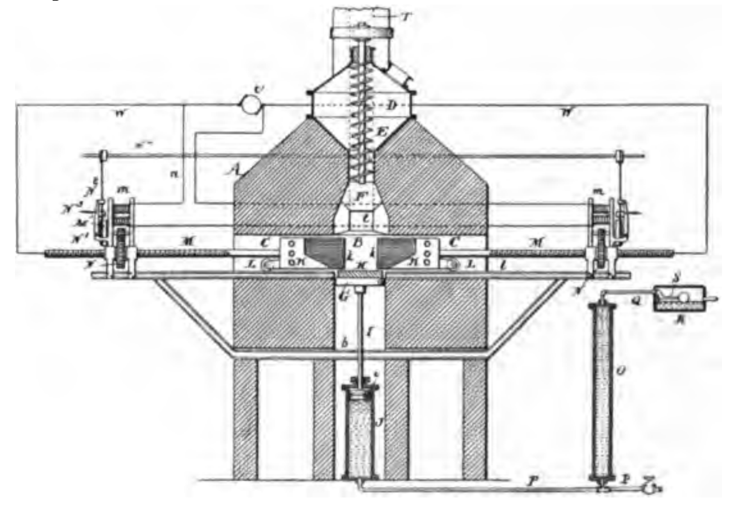


Fig. 124.

Die auf Rollwagen KL angeordneten Elektroden k werden durch die Kanäle CC in den Ofen eingeführt. Zum Vor- und Zurückschieben der auf den Schienen l laufenden Wagen sind Schrauben M und elektromagnetische Bewegungsmechanismen Nm vorgesehen. Diese letzteren erhalten ihren Antrieb von Riemenscheiben M' aus, von denen die eine lose auf der Welle sitzt. In einen Nebenschluss n des die Elektroden durch die Leitung W mit Strom versorgenden Generators hat man den Elektromagneten m eingeschaltet, welcher den zum Hin- und Herschieben des Treibriemens auf der festen und losen Riemenscheibe bestimmten Ausrücker bedienen muss. Von der Welle N^4 aus erfolgt der Hauptantrieb für sämmtliche zu dem Ofen gehörigen Maschinen. Geht nun viel Strom durch den Nebenschluss n, so wird der Magnet m den Riemen so lange schieben, bis die Elektroden einander hinreichend nahe stehen. Es verstärkt sich nun der Strom in dem Hauptkreise W und die Folge davon ist, dass die Feder N^3 den Riemen wieder auf die Losscheibe drücken wird, so dass die Elektroden nun zum Stillstande kommen.

Die Neuerungen in einem Ofen von Schindler (U. S. A. P. Nr. 573 041) bestehen nach Angabe des Erfinders in kühlbaren Haltern oder Verbindungsklemmen für die Elektroden. Kühlbare Elektroden und Elektrodenhalter sind aber ganz allgemein bekannte Ausrüstungs-

theile elektrischer Schmelzöfen. Auch die Art und Weise der Anordnung der Kühlkanäle in den Polklemmen ist nicht originell; sie ist in genau derselben Weise schon in den bekannten Lürmannschen Schlackenformen zur Anwendung gekommen. — Die Zeitschrift für Elektrochemie hat in Bd. III, Heft 18 eine kurze Beschreibung und einige Abbildungen der Schindler'schen Oefen gebracht; dieselben sind vorwiegend zur Erhitzung flüssiger Widerstände nach Heroult's System bestimmt.

Borchers bespricht die Entwicklungsfähigkeit dieser Erhitzungsmethode in einer Reihe von Artikeln über den Bau und Betrieb der elektrischen Oefen (Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. III, Hefte 9 bis 12). Mit Rücksicht darauf, dass diese Abhandlung mit verschiedenen Ergänzungen als Band der Encyklopädie der Elektrochemie erscheinen, bezw. bei Ausgabe dieses Jahrbuches bereits erschienen sein wird, ist es nicht nöthig, hier näher darauf einzugehen. Es mag nur darauf hingewiesen sein, dass der Verfasser neben den allgemeinen Konstruktions- und Betriebsbedingungen dieser und der übrigen elektrischen Oefen auch die Möglichkeit des Baues eines elektrischen Hochofens erörtert hat.

b) Die zu erhitzende Substanz in Berührung mit einem Widerstande.

Ausser den schon im vorigen Bande unseres Jahrbuches berücksichtigten Konstruktionen hat diese Erhitzungsmethode für chemische und metallurgische Zwecke seither nur wenig neue Verwendungen gefunden; ausschliesslich wird sie aber für diejenigen Apparate gewählt, bei denen es auf die Erzeugung verhältnissmässig niedriger Temperaturen ankommt, nämlich für die Haus- und Küchen-Heizvorrichtungen.

Zu den dem ersteren Zwecke dienenden Oefen zählen bekanntlich diejenigen der amerikanischen Carborundumgesellschaft, über deren Neuanlagen in diesem Jahre noch viel geschrieben worden ist. Abgesehen aber von dem Produkte und der Erzeugung desselben, auf die wir unter den anorganischen Verbindungen noch einmal zurückkommen werden, haben wir alles Wissenswerthe über die Oefen schon in vergangenen Jahren mitgetheilt.

Zur Herstellung von Korund aus Schmirgel durch reduzirendes Schmelzen des letzteren mit einer seinem Eisenoxydgehalte entsprechenden Menge Kohle, hat Hasslacher (D. R. P. Nr. 85 021) ebenfalls zu diesem Erhitzungsprinzip gegriffen, wie nebenstehende Figur seines Ofens zeigt. Um nun mit einem solchen Ofen ohne wesentliche Unterbrechung arbeiten zu können, bringt er in der

Sohle desselben eine Abstichöffnung an, die er vor Inbetriebsetzung des Ofens mit einer Glasplatte bedeckt. Hat sich nach Reduktion des in kleinen Klumpen in der Schmelze ansammelnden Eisens eine grössere Menge geschmolzenen Korundes gebildet, so schmilzt die Glasplatte durch und die Schmelze läuft aus. Wirft man nun von oben wieder frisches kaltes Material in den Ofen ein, so erstarrt ein Theil der Schmelze in der Oeffnung, bis im Ofen wieder ein genügender Vorrath geschmolzener Masse sich gesammelt hat, um auch den in der Oeffnung erstarrten Korundpfropfen wieder zu erweichen. Das Spiel beginnt dann von Neuem. In dem erkalteten, eisenfreien Korunde findet sich das Eisen als Metall in Klumpen zerstreut.

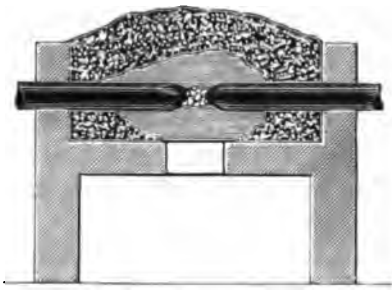


Fig. 125.

Von bemerkenswerther Einfachheit ist eine Erhitzungsvorrichtung von King und Wyatt nach dem amerikanischen Patente Nr. 562 402.

A ist ein Haufen der z. B. aus Koks- und Kalkpulver bestehenden Beschickung, die auf dem Pflaster des Arbeitsraumes aufgeschichtet ist. Unten in den Haufen ist eine durch eine Leitung *a* mit einer Dynamo verbundene Elektrode *C* eingesetzt. *D* ist ein Kohlekern von geringerem Durchmesser wie die ebenfalls aus Kohle hergestellten Elektroden; er befindet sich mit beiden Elektroden in leitender Berührung. Die obere Elektrode *E* ruht auf dem Kerne *D* und wird durch das ringsumher aufgeschichtete Schmelzgut gehalten. Wenn der Kern verbraucht wird und die Beschickung schmilzt, sinkt die obere Elektrode durch ihr eigenes Gewicht in den Haufen ein.

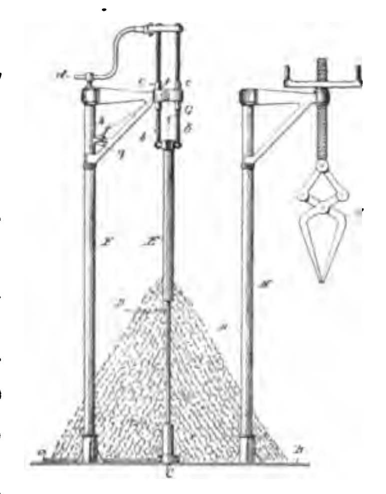


Fig. 126.

F ist ein Halter für die Elektrode, wenn ausser Gebrauch. Die letztere ist auf den Stäben *b b* befestigt, welche aus gut leitfähigem Materiale bestehen, durch die Isolirhüllen *c c* hindurch geführt sind und oben durch die Leitungen *d* mit dem anderen Pole der oben erwähnten Dynamo verbunden sind. Wenn die Elektrode ausser Gebrauch gesetzt werden

soll, wird sie durch die über die Kettenscheibe *f* laufende Kette *G* gehoben und mit Hülfe eines geeigneten Getriebes *g*, *h* zur Seite geschwungen. Der Drehkrahn *H* ist mit Hebezange *I* versehen, die den erstarrten Klumpen des Schmelzproduktes heben soll.

Gelegentlich der Verhandlungen des II. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Brüssel beschrieb Charpy einen einfachen Apparat, welcher für eisenhüttentechnische Versuchslaboratorien vielleicht von Interesse sein wird, indem sich mit Hülfe desselben Metallstäbe und andere längliche Metallgegenstände auf gleichmässige innerhalb der Grenzen von 200° und 1300° liegende Temperaturen erhitzen lassen. Auch für Emallirarbeiten an nicht zu grossen Gegenständen wird sich das Oefchen wohl mit Erfolg benutzen lassen. Es besteht aus einer Röhre aus unglasirtem Porzellan, auf deren äusseren Oberfläche zwei Spiralen von 0,5 mm starkem Platindraht aufgerollt sind, die in zwei um die Röhre herumgelegte, mit den Polen einer Elektricitätsquelle verbundene Metallbleche endigen. Die einzelnen Drahtwindungen sind 2 mm von einander entfernt. Das Ganze ist mit einer Umhüllung von Wärmeschutzmasse umkleidet und in einen Metallblechcylinder eingesetzt. Die herausragenden Enden der Thonröhre tragen mit Kühlmänteln versehene Metallfassungen, welche mittelst Zapfen auf geeignet angebrachten Lagern ruhen, so dass die Thonröhre leicht durch eine passende Umdrehungsvorrichtung in Umdrehung um ihre Achse gehalten werden kann. Hierdurch wird eine gleichmässige Erhitzung des Innenraumes der Röhre erzielt und besonders eine lokale Ueberhitzung des darin befindlichen Versuchsobjektes an seinen Auflagerungsstellen vermieden. Die Stromzufuhr erfolgt durch Bürsten, die auf den Endblechen der Drähte schleifen. — Genaue Temperaturmessungen haben ergeben, dass die Temperatur in den einzelnen Theilen des Innern der Röhre stets nur um ca. 2° variirt. Der äussere Wärmeverlust ist sehr gering, da z. B. nach sechsstündigem Erhitzen die Temperatur des Rohrinnern 1200 bis 1300°, die des äusseren Blechmantels noch unter 150° betrug. Die Einstellung der gewünschten Temperatur bezw. der Stromintensität geschieht durch einen in den Stromkreis eingeschalteten Rheostaten. Zur ungefähren Ermittelung der Temperatur bietet die Aenderung des Widerstandes der Platindrähte mit steigender Temperatur ein bequemes Mittel. Hat man dieselbe einmal bestimmt, so lässt sich durch eine einfache Bestimmung des Widerstandes mittelst Ampèremeter und Voltmeter die augenblickliche Temperatur jederzeit bis auf ca. 20° angenähert schätzen. Der Kostenpunkt ist bei Erhitzung mittelst dieses elektrischen Appa-

rates noch etwas billiger als mit Leuchtgasheizung. — (L'Éclairage électrique, 1896, 218.)

Zur Ausführung metallurgischer Proben, bei denen zur Verflüchtigung des einen oder anderen Bestandtheiles die auf gewöhnlichem Wege erreichbaren Temperaturen nicht ausreichen oder schwierig innezuhalten sind, empfiehlt Borchers die Modifikation eines schon im Jahre 1892 (Zeitschr. f. angew. Chemie, 1892, S. 133) bekannt gemachten Ofens.

Nach Fig. 127 und 128 ist zwischen die etwa 40 mm dicken Kohlestäbe *K* ein 6 bis 8 mm dicker Kohlestab *k* eingesetzt. Letz-

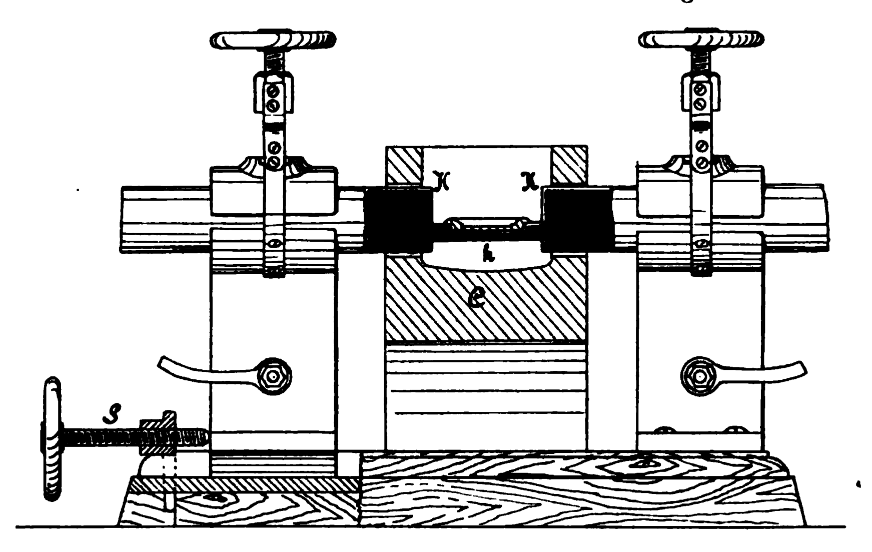


Fig. 127.

terer ist zum Theil ausgehöhlt und kann diese Höhlung, wenn die direkte Berührung des Metalles mit Kohle vermieden werden soll, mit Magnesia oder anderem feuerbeständigem Materiale ausgefüttert werden. Diese Erhitzungsvorrichtung ist, wie die Figuren deutlich zeigen, in einen kleinen Chamottetiegel *C* eingefügt. Um den Stab *k* vor schnellem Verbrennen zu schützen, wirft man einige Stücke brennender Holzkohle in den Boden des Tiegelinneren. Die Art und Weise der Stromzuleitung, des Einspannens der Stäbe *K* in die Halter und damit auch in die Leitung ist ja deutlich genug aus den Figuren ersichtlich.

Durch die Schraube *S* kann man die drei Kohlestäbe fest zusammendrücken, denn der in der Fig. 127 links gezeichnete Halter ist beweglich angeordnet. Die Schraubenmutter kann leicht

entfernt werden, damit man nöthigenfalls den linken Halter aus seiner Führungsnuthe ebenfalls herausziehen kann. Eine Stromdichte von 5 Ampère per qmm Querschnitt von *k* an der ausgehöhlten Stelle ist vollständig ausreichend und wird auch ein Kohlestab von 6 bis 8 mm Volldurchmesser selbst da, wo er durch die Aushöhlung auf etwa $^2/_3$ seines Durchmessers reduzirt ist, lange genug halten, um die meisten ohnehin nur 5 bis 10 Minuten und auch länger dauernden Versuche durchzuführen.

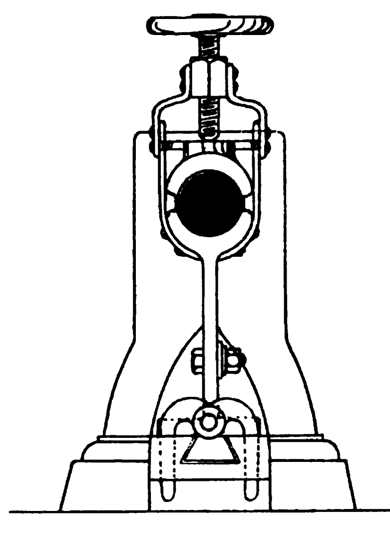


Fig. 128.

Die zu Koch- und Heizzwecken für Küchen- und Wohnräume geeigneten Erhitzer wurden von Schindler-Jenny, Woakes und einigen anderen Erfindern weiter vervollkommnet. Als Widerstände dienen in diesen Apparaten meist Platindrähte und Platinrohre, welche so in Heizkörpern angeordnet sind, dass die letzteren entweder in zu erhitzende Flüssigkeiten eingesetzt werden, oder dass sie als Unterlagen für Flüssigkeitsbehälter dienen, oder endlich, dass die Flüssigkeiten durch die elektrisch erhitzten Rohrsysteme zirkuliren. Wir dürfen diese Apparate, wenn sie auch nicht unmittelbar für elektrochemische Zwecke bestimmt sind, doch nicht ganz unerwähnt lassen, da sie ohne Zweifel auch im Laboratorium gute Dienste leisten können. Es scheint auf diesen Umstand bei der Neueinrichtung in chemischen Laboratorien bisher viel zu wenig Rücksicht genommen zu sein, was um so mehr auffallen muss, als doch jedem Chemiker bekannt sein dürfte, wie schwierig es bei wärmeempfindlichen Stoffen oft ist, sie längere Zeit mit Sicherheit auf eine ganz bestimmte Temperatur zu erhitzen. Wie viele oft verhängnissvoll verlaufene Explosionen sind dem Umstande zuzuschreiben, dass die Wände und Börte eines Trockenschrankes, mit denen sich leicht zersetzbare Untersuchungsobjekte in Berührung befanden, schon weit wärmer waren, als das Thermometer anzeigte? Kein Heizapparat gestattet eine so genaue und schnelle Regulirung der Temperatur, wie der elektrische. Es kann daher den Konstrukteuren elektrischer Erhitzungsapparate nur empfohlen werden, sich auch ein wenig um

die Erfordernisse eines den Verhältnissen der Neuzeit entsprechend eingerichteten Laboratoriums zu kümmern; sie werden dort vielleicht ein besseres Absatzgebiet finden, als bei den wenigen, welche sich den Luxus eines elektrisch geheizten Wohnhauses leisten können.

Da von den im Laufe dieses Jahres bekannt gewordenen Apparaten keiner für speziell chemische Zwecke bestimmt zu sein scheint, so sei bezüglich der Beschreibung einzelner derselben auf die Bände II und III der Zeitschrift für Elektrochemie verwiesen, in welcher die besseren Konstruktionen stets Berücksichtigung finden.

2. Lichtbogenerhitzung.

a) Die zu erhitzende Substanz als Lichtbogenpol.

Von der Carbidindustrie wird diese Erhitzungsmethode augenblicklich allen anderen vorgezogen; es ist daher erklärlich, dass die Anzahl von Vorschlägen betreffend Konstruktionen hierher gehöriger Oefen eine recht grosse ist. Wir können aber von vornherein einen nicht unbedeutenden Theil derselben ausscheiden.

Rathenau's Ofen soll das Aufwirbeln und Wegblasen der Beschickung, sowie das Verbrennen der oberen Elektroden verhüten; er ist zur Herstellung von Calciumcarbid bestimmt. Dadurch nun, dass der obere Kohlepol, wie die beigefügte Figur zeigt, fast vollständig in die aus Kalk und Kohle bestehende Beschickung eingepackt wird, ist er so gut vor dem Zutritte der Luft geschützt, dass sein Abbrand gegenüber anderen Oefen mit frei liegendem Pole ganz wesentlich vermindert werden muss. Da in diesem Falle die Beschickung nicht leitend ist, so wird der Lichtbogen durch dieselbe nicht gestört.

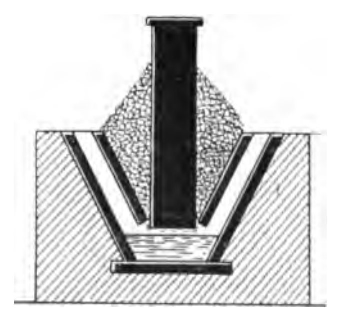


Fig. 129.

Zum Theil denselben Zweck, ausserdem aber ein möglichst gleichmässiges Abbrennen der Elektrodensubstanz erstreben King und Wyatt mit einigen patentirten Konstruktionen.

Das erste Patent (U. S. A. P. Nr. 562400 vom 23. Juni 1896) betrifft den in Fig. 130 u. 131 dargestellten Ofen. *F* ist der aus feuerfestem Material gebaute Schmelzraum mit dem Stichloche *a* und dem Fuchse *b*, durch welchen die flüchtigen Produkte entweichen. Der etwas flach gebaute Herd *G* wird, wie in Fig. 130 angedeutet, mit

einer Stromquelle verbunden; er selbst besteht aus leitendem Materiale. — Ein Rahmen *d*, der sich auf den Deckel *K* stützt, hält

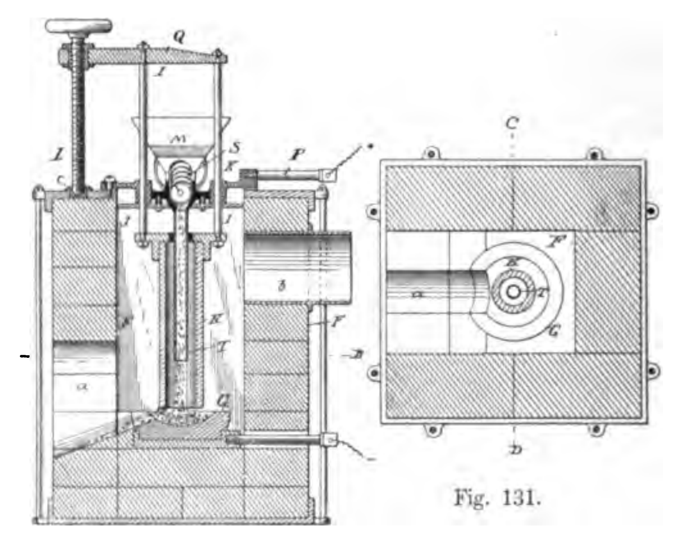


Fig. 130. Fig. 131.

die bewegliche, aus einem Kohlerohre bestehende Anode *H*. Bei *P* wird der Deckel und damit die Anode *H* in den Stromkreis eingeschaltet. Mittelst einer bei *a* gelagerten Schraube *L* kann der Rahmen *I* gehoben oder gesenkt werden. Der Beschickungstrichter *M* führt das zu schmelzende Material einem innerhalb der Elektrode *H* gelagerten Rohre *T* zu. Die Beschickung wird durch die Schnecke *S* geregelt. Der Träger *Q* des Rahmens *I* und dieser selbst können aus Eisen oder anderem dauerhaften Materiale bestehen.

Es ist klar, dass der Lichtbogen, welcher von dem unteren ringförmigen Rande der hohlen Elektrode zu dem Herde überspringt, sich immer dort bildet, wo der geringste Widerstand ist. Da sich aber der Widerstand durch Fortschmelzen der Beschickung und Abbrennen der Elektrodensubstanz an einzelnen Stellen schnell ändert, so wird der Lichtbogen fortwährend im Kreise herum spielen und so ein gleichförmiges Erhitzen der Beschickung ermöglichen. Der Lichtbogen wird auch beim Abstechen der geschmolzenen Massen nicht gestört.

Ein zweiter Ofen bildet den Gegenstand des U. S. A. Patentes Nr. 562404 vom 23. Juni 1896. Auch hier ist ein aus feuerfestem Materiale bestehendes Schmelzgefäss *F* gewählt, das ein Stichloch *a* und einen Fuchs *b* besitzt. Der aus leitendem Materiale bestehende Herd *G* ist, wie bei der ersten Konstruktion, mit einer Dynamo

verbunden. Statt einer Anode, wie dort, sind hier mehrere Anoden H, H^1, H^2 u. s. w. um eine mittlere Beschickungsvorrichtung an-

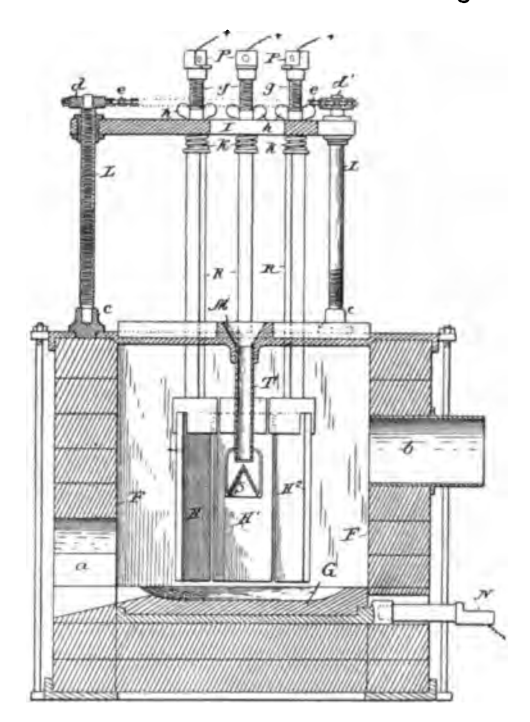


Fig. 132.

geordnet. Letztere wird durch den dreieckigen und vermittelst der Schrauben L verstellbaren Rahmen I gehalten. Damit diese sich

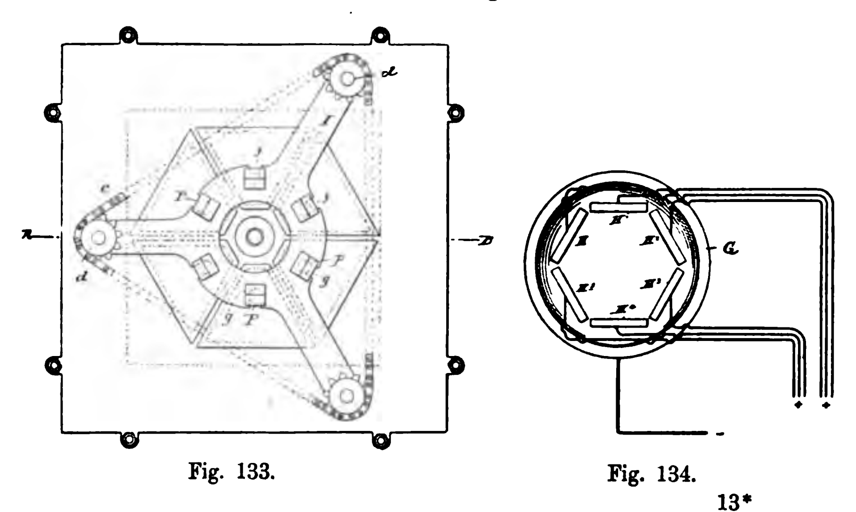


Fig. 133. Fig. 134.

gleichmässig bewegen und den Rahmen gerade heben und senken, sind die Kettengetriebe *d*, *e* vorgesehen. Jede Elektrode kann mit Hülfe der in *f* geführten Stäbe *R* entfernt werden. Um Störungen vorzubeugen, welche durch ungleichen inneren Widerstand, ungleichmässige Abnutzung der Elektroden u. dergl. entstehen könnten, sind für die einzelnen Elektroden noch besondere Stellvorrichtungen, bestehend in dem Schraubengewinde *g*, der Stellschraube *g* und der Feder *k*, an jedem der Stäbe *R* angebracht. Mittelst der Klemmen *P P* kann jede Elektrode mit einer der Bürsten einer Dynamo verbunden werden. Der Deckel *K* ist mit Oeffnungen für die Stäbe *R* und das Beschickungsrohr *T* versehen. *M* ist ein Beschickungstrichter, *S* ein Vertheiler, der das durch *T* eingebrachte Material in die Mitte der verschiedenen Lichtbogen einführt.

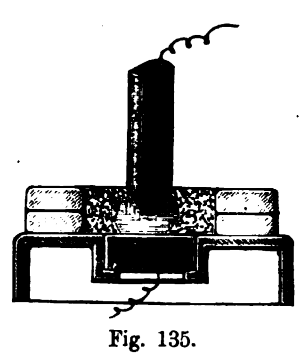


Fig. 135.

Einer der einfachsten Oefen dieser Gruppe ist der von Clarke. In der amerikanischen Patentschrift Nr. 552890 empfiehlt der Erfinder, den Betrieb mit einem ganz niedrigen Ofen, dessen Herdsohle eine Elektrode bildet, zu beginnen. Sobald nun die verhältnissmässig flache Schicht der ersten Beschickung reduzirt ist, erhöht man die Seitenwände des Ofens durch Auflegen von Mauersteinen auf die unterste Schicht, füllt frische Beschickung ein und zieht die zweite von oben in den Schmelzraum eingehängte Elektrode allmählich höher. Man fährt fort, den Ofen in dem Maasse wie die Beschickung schmilzt und reduzirt wird zu erhöhen.

Das Herausholen der fertigen Schmelze aus dem nach beendigter Reaktion erkalteten Ofen würde dann in derselben Weise erfolgen, wie bei dem unter der vorigen Gruppe erwähnten Ofen von King und Wyatt (vergl. Fig. 126, S. 189).

Vier weitere Oefen besitzen eine bewegliche Herdsohle zum Zwecke des Entleerens. Von diesen übergehen wir als am wenigsten empfehlenswerth diejenigen von Vincent (U. S. A. P. Nr. 552341) und Bullier (Eclairage Electrique, Bd. 8 und Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. III, S. 225).

Wesentlich brauchbarer erscheinen uns die Oefen von Tenner (D. R. P. Nr. 88364) und von Hewes (U. S. A. P. Nr. 572636).

In ersterem ruht der aus einer Eisenplatte *a* und einer leitenden Kohleplatte *k* bestehende Herd auf einem fahrbaren Gestelle *A*, mit Hülfe dessen er in den mit einer Fallthür *D* versehenen Ofenschacht

eingefahren, bezw. aus demselben ausgezogen werden kann. Wenn die Eisenplatte *a* mit den stromzuführenden Kabeln *p* eines Dynamopoles verbunden ist, stellt sie in Gemeinschaft mit der Koksdecke *k* zugleich die eine Elektrode des Ofens dar. Nachdem man die oberen Elektroden *b*, welche mittelst des Kabels *q* an den anderen Pol der Dynamo angeschlossen sind, dem Boden so weit genähert hat, dass ein Lichtbogen überspringt, und sich dadurch der Ofen hinreichend stark erwärmt hat, wird er von *c* aus beschickt. Durch *d* entweichen die Reaktionsgase. Ist genug eingeschmolzen, so lässt man abkühlen und zieht dann den Wagen mit der erstarrten Schmelze aus dem Ofen. Der Herd wird abgeräumt und ist dann wieder zum Betriebe fertig.

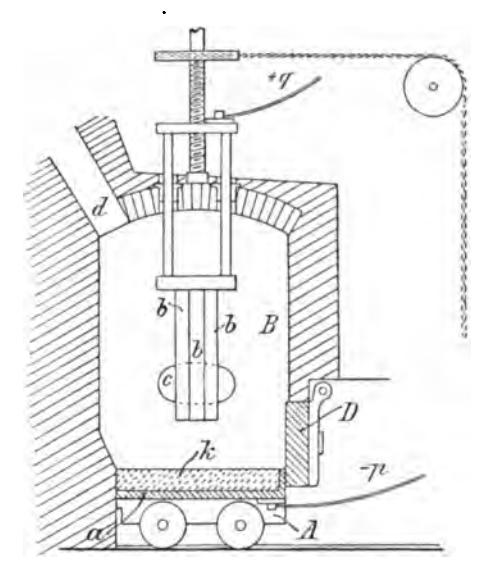


Fig. 136.

Der Schmelzraum *B* von Hewes Ofen enthält einen spitz zulaufenden Herd, welcher durch die schräge Thür *C* zugestellt werden kann. Zum Oeffnen und Schliessen derselben dient der mit Handrad versehene Schraubenbolzen *D*. Während die Thür *C* zu Beginn des Betriebes als Elektrode fungirt, kann man einen die Gegenelektrode bildenden Kohleblock *J* auf einer schrägen Herdplatte *A* der Thür entgegenführen oder nach Bedarf davon entfernen. Der Kohleblock *J* wird von einer am Ende der theilweise gezahnten Führungsstange *K* befestigten Klammer *j* gehalten. In die Zahnungen der Führungsstange *K* greift ein Zahnrad *k* ein, das durch die Klauen *l*, *l'*, einen oscillirenden Rahmen *L* und einen Elektromagneten *M* in beiden Richtungen gedreht werden kann. Das Hin- und Herschieben des Rahmens *L* geschieht durch das Getriebe *N O*. Beim normalen Gange des Betriebes soll die Klaue *l'* in Gemeinschaft mit einer Feder die Elektrode in den Ofen zu schieben bestrebt sein. Wird der Strom jedoch zu stark, so schiebt der Elektromagnet *M* mittelst der durch ihn in Bewegung versetzten Klaue *l* das Zahn-

rad *k* in entgegengesetzter Richtung herum, so dass *J* gehoben wird. Die Erregung des Elektromagneten *M* erfolgt durch einen Strom, welcher in dem um einen Eisenkern *P* gelegten Solenoide *p* entsteht, sobald durch *K* ein Wechselstrom hindurch geschickt wird. Dieser Strom wird dann durch die Drahtleitung *n* um die Magnetschenkel geführt. Von sonstigen Ofentheilen sind dann noch zu nennen: eine Thür *B'*, durch welche bei vorkommenden Störungen der Schmelzraum zugänglich wird; der Beschickungs-

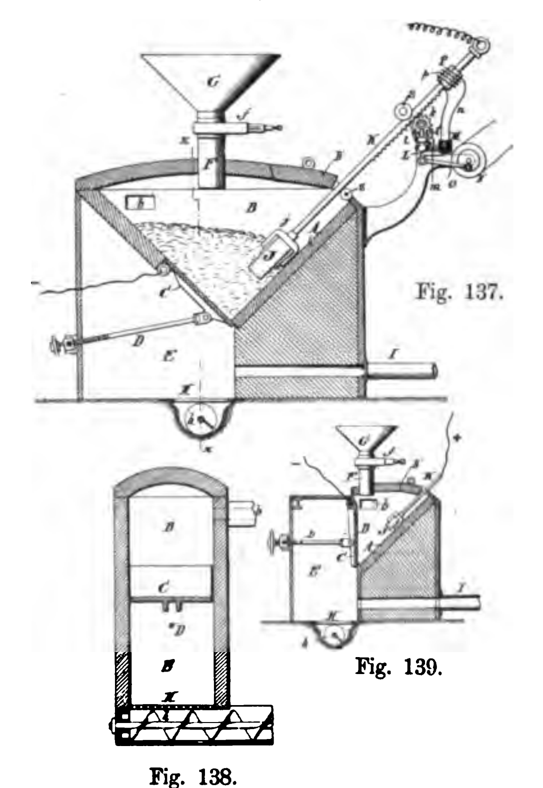


Fig. 137.

Fig. 139.

Fig. 138.

trichter *G F* mit Schieber *f*, und der Fuchs *b* zum Abführen der Reaktionsgase. Nach Beendigung des Betriebes entleert man den Ofen durch Oeffnen der Thür *C* in die Kammer *E*. Der nicht geschmolzene Theil der Beschickung fällt dann durch einen Rost *H* in ein Gerinne, aus welchem er durch die Transportschnecke *h* entfernt wird, um eventuell wieder benutzt zu werden. Das Calciumcarbid lässt man in der mit Staubabzuge I versehenen, aber sonst geschlossenen Kammer abkühlen und entfernt die erstarrte Masse dann durch eine in der Skizze nicht gezeigte Thür.

Eine wenig von der ersten Konstruktion abweichende Ofenform ist noch in Fig. 139 abgebildet. Die gleichen Buchstaben bezeichnen die gleichen Theile.

Deuther's Oefen, welche in mehreren Ländern patentirt worden sind, mögen wegen ihrer recht unpraktischen Einrichtung auf sich beruhen bleiben.

Ganz unausführbar ist Heibling's Ofen, den er in einem Patente zur Herstellung von schwer schmelzbaren Legirungen empfiehlt (vergl. Abschnitt Metalle).

Für Destillationszwecke baut die deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vormals Rössler einen in Fig. 140 im Schnitt abgebildeten Ofen. Es bezeichnet *a* einen Kohletiegel, *b* einen Magnesit- oder Thonmantel, *c* Graphitdeckel in starkem Eisen gefasst, *d* Ableitungsrohr für das Destillat, *e* Wasserabschluss, *f* Kühlwasserablaufrohr, *g* Kühlwasserzulaufrohr, *h* und *l* Gaszuführungsrohre, *k* + und *k* — Kohlestifte, und ist für Ströme von 100 bis 150 Ampère berechnet.

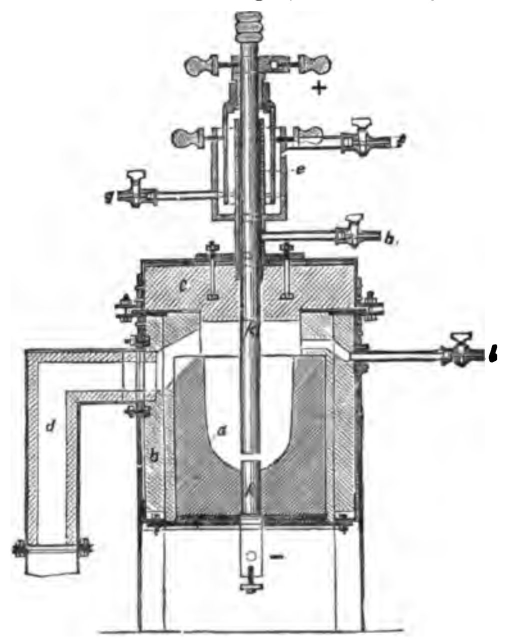


Fig. 140.

Soll eine Metalldestillation bewerkstelligt werden, so legt man das betreffende Metall in den Kohletiegel *a*, oder in einen kleineren Kohletiegel, welcher in den grossen eingesetzt und mittelst Graphitpulver festgestampft wird, so dass beide Tiegel Kurzschluss bilden. Dann setzt man den in Eisen gefassten Deckel *c* auf und verschraubt ihn mit dem Ofen. Ein Rahmen aus Asbestpappe wird vorher zwischen Ofen und Deckel gelegt; derselbe dichtet die Fugen ab. Die Elektrodenkohle *k* wird von dem Wasserabschluss *e* mittelst einer luftdichten Verschraubung festgehalten.

Bevor der Ofen in Betrieb gesetzt werden soll, verbindet man einen etwas höher stehenden Wasserbehälter mit dem Kühlwasserzuführungsrohr *g* durch einen Gummischlauch; das auf diesem Wege

zugeführte Wasser steigt in dem Wasserabschluss *e* bis zum Wasserablaufrohre *f* und läuft durch letzteres ab. Der Wasserabschluss *e* gestattet ein Aus- oder Einschieben der Kohle *k*, die drei mit Holzgriffen verlängerten Stellschrauben dienen zum Festhalten (Feststellen) des Wasserabschlussobertheiles, in welchem die Kohle *k* gehalten wird. Durch die Rohre *h* und *l* kann dem Ofenraume Gas zugeführt werden. Durch das nach unten führende, mit gebranntem Thon ausgefütterte Eisenrohr *d* wird das vom elektrischen Lichtbogen erzeugte Destillat in einen Wasserbehälter übergeleitet.

b) Die zu erhitzende Substanz in einem durch Lichtbogen erhitzten Raume.

Hier ist aus dem ganzen Jahre nur eine augenscheinlich recht brauchbare Konstruktion zu verzeichnen, der Ofen von Price (U. S. A. P. Nr. 572 312). Eine mit Kohleplatten *2* belegte Eisenplatte *1* bildet die Herdsohle des Ofens. An drei Seiten ist der Herd von Kohlewänden *3* eingefasst; an der vierten Seite, nach welcher hinzu er ein schwaches Gefälle hat, ist eine Oeffnung vorgesehen, durch welche die Schmelzprodukte in eine durch einen Keil *29* fest an die Bodenplatte angedrückte Giesspfanne *10* abfliessen. Um den ganzen Schmelzraum zieht sich das feuerfeste Mauerwerk *4*. Oben ist der Ofen durch den Fülltrichter *30* und die Beschickung *A* abgedeckt. Die Elektroden *5* sind mittelst der Klemmen *16* an mit Schraubengewinden versehenen Stäben *19* befestigt. Letztere sind durch die auf einem Trägerbalken *28* aufgeschraubten Büchsen *21* und *22* hindurchgeführt und können mittelst der mit Handrädern versehenen Schraubenmutter *20* gehoben oder gesenkt werden. Durch die Kappen *40* werden die Elektroden mit der Stromquelle verbunden. Um ein gleichmässiges Niedergehen der Beschickung zu erzielen, ist jede Elektrode von einem besonderen, an den Boden des gemeinsamen Beschickungstrichters sich ansetzenden, aus Metallhohlkörpern *6* gebildeten Füllschächten umgeben, durch deren Hohlräume mittelst

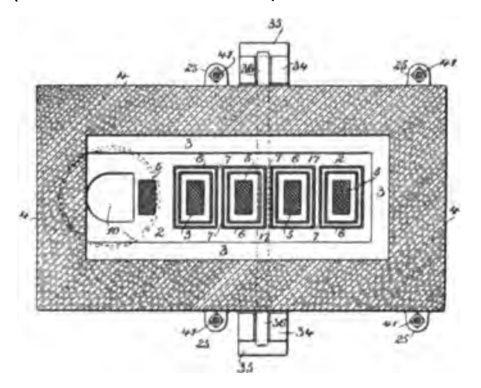


Fig. 141.

der Rohre *31* und *33* ein Kühlmittel geschickt werden kann. Durch dieselben Hohlkörper werden auch die Abzugskanäle *7* für die

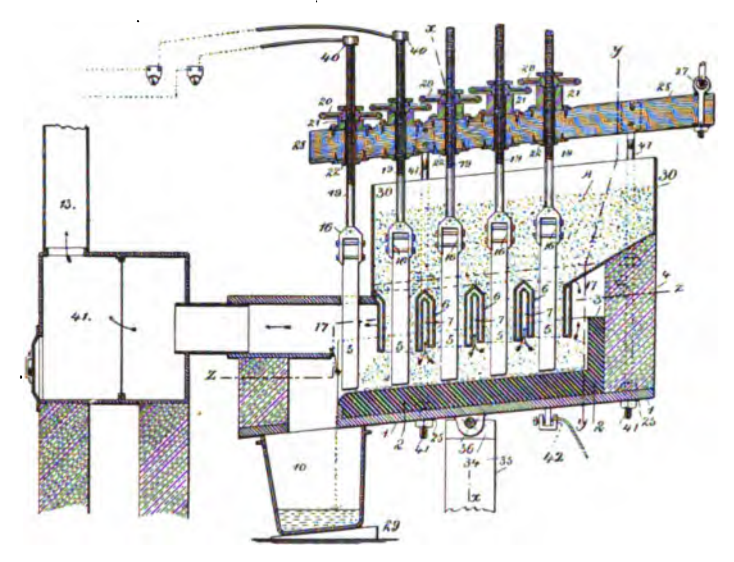


Fig. 142.

Reaktionsgase geschaffen, welch' letztere sich dann leicht von allen Theilen des Schmelzraumes aus in den Kanälen *17* sammeln können,

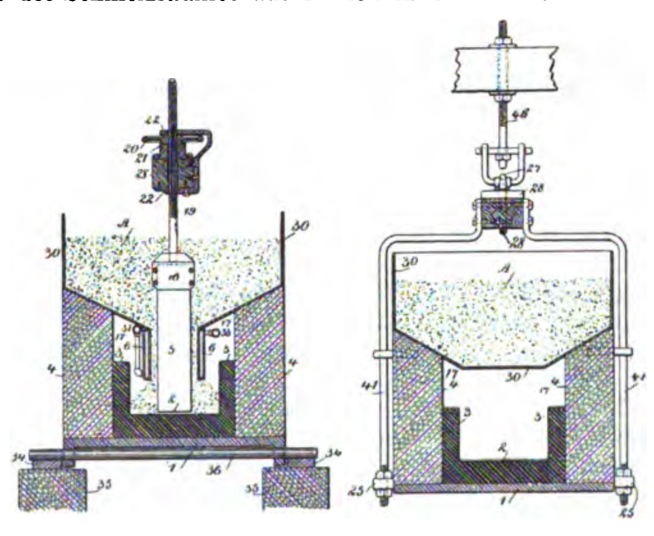


Fig. 143. Fig. 144.

um von diesen endlich durch eine Flugstaubkammnr *41* dem Schornstein *13* zugeführt zu werden.

Der ganze Ofen nun wird zum Theil von den Pfeilern *35*, zum Theil von dem Balken *28* getragen. Auf den Pfeilern *35* liegen zu diesem Zwecke die Lager *34*, und ist durch diese und zwei an die Herdplatte *1* angegossene Oesen ein Bolzen *36* hindurchgesteckt. Durch vier andere Oesen *25* und die Bolzen *41* ist die Herdplatte und damit der Ofen selbst an den Balken *28* gehängt, so dass dem letzteren mittelst des bei *27* verankerten Bolzens *46* eine beliebige Neigung gegeben werden kann.

Die Erhitzung erfolgt durch Lichtbogen, welche man zwischen den Elektroden *5* einerseits und der Herdplatte *2* andererseits übergehen lässt. Zur Verbindung der Herdplatten *2* mit der Stromquelle wird die eiserne Fundamentplatte *1* bei *42* mit einem Leitungskabel verschraubt.

Pictets Ofen, den er in seiner sonst so interessanten Brochüre „Le Carbite“ (Genf) für die Calciumcarbidfabrikation vorschlägt, wird keine praktische Bedeutung erlangen.

Deutsche Patente.

Stotz & Schindler-Jenny, Flüssigkeitserhitzer. Nr. 85 854.

Rathenau, Schmelzofen. Nr. 86 226.

Le Roy, Erhitzungsvorrichtung. Nr. 86643.

Schindler-Jenny, elektrischer Sieder. Nr. 86 801.

Kuess, Destillation von Fettsubstanzen mit Hilfe des elektrischen Stromes. Nr. 87 485.

Stotz & Schindler-Jenny, elektrischer Heizkörper mit hohlen, den Heizdraht aufnehmenden Heizrippen. Nr. 87 859.

Wieczoreck, elektrisch beheizter Lötkolben. Nr. 89 666.

Müller, elektrischer Heiz- und Pasteurisirapparat. Nr. 90 355.

Amerikanische Patente.

Lemp, Schweissapparat. Nr. 553 923.

Delany, Erhitzer, Widerstand, Rheostat. Nr. 554 910.

E. Thomson, Schweissen. Nr. 555 130.

Girard & Street, elektrischer Ofen. Nr. 556 626.

Williamson, Collins & Graham, elektrischer Erhitzer. Nr. 556 524.

Lemp & Lewis, elektrische Metallbearbeitung. Nr. 556 426.

Cowley, elektrischer Schmelzofen. Nr. 558 357.

Burton, Bearbeiten und Schweissen von Kupfer. Nr. 558 480.

Bradley, Erhitzer. Nr. 558 714.

March, Erhitzer. Nr. 558 971.

Schindler-Jenny, elektrischer Kochapparat. Nr. 559 223.

Acheson, elektrischer Schmelzofen. Nr. 560 291.

Thomas, Erhitzer. Nr. 561 294.

King & Wyatt, elektrische Schmelzöfen. Nr. 562 400.

Hadaway, elektrischer Erhitzer. Nr. 563 032.

Kroseberg & Straub, Regelung der Temperatur von Elektrolyten. Nr. 563972.

Lemp, Metallbearbeitung. Nr. 564 331, 564 792.

Ries, Metallbearbeitung. Nr. 564 453.

Sill, Erhitzer. Nr. 565 574.

Rockwell, Erhitzer. Nr. 566 341.

Dewey, Erhitzer. Nr. 566 564.
Snyder & Tynnerholm, Erhitzer. Nr. 566 545.
Pruyn, Erhitzer. Nr. 566 795.
Meek, Erhitzer. Nr. 567 247 und 567 248.
Vincent, Schmelzofen. Nr. 567 699.
Kuess, Fettdestillation. Nr. 568 258.
Motatall, Schweissen von Rohren. Nr. 569 836.
Westmore & Röhl, Erhitzer. Nr. 570077.
Girard & Street, Ofen. Nr. 571 655.
Price, Ofen. Nr. 572 312.
Baker, Erhitzer. Nr. 572 467.
Hewes, Ofen. Nr. 572 636.
Schindler, Ofen. Nr. 573 041.
Stotz & Schindler-Jenny, Löthkolben. Nr. 573 245.
Tyler, Erhitzer. Nr. 573 629.

Englische Patente.

Burton, Apparate zum Erhitzen, Schweissen, Schmelzen und Löthen von Metallen. Nr. 7711, 7712, 7713 von 1895.
Hirsch, Schweissapparate. Nr. 19 442 von 1895.
Chemisch-Elektrische Fabrik Prometheus, Koch- und Backapparate. Nr. 14014 von 1896.
Deuther, Elektroden für Lichtbogen-Schmelzöfen. Nr. 20 600 von 1896.
Deuther, Schmelzofen. Nr. 20 601 von von 1896.

Metalloide.

Sauerstoff, Ozon.

Abgesehen von einem kleinen, wohl für Versuchszwecke von Seguy gebauten Apparate, über den in Comptes Rendus (1896, Bd. 122, S. 1120) ausführlich, in der Zeitschrift für Elektrochemie (1896/97, S. 9) ganz kurz berichtet wird, ist im vergangenen Jahre nur ein wirklich neuer und beachtenswerther Apparat zur Herstellung von Ozon entstanden: derjenige von Tesla nämlich. Nach den Grundsätzen seiner Maschinen zur Erzeugung von Strömen hoher Frequenz hat der bekannte Elektrotechniker einen höchst einfachen Apparat konstruirt, welcher ausserdem noch den Vorzug besitzt, dass er in bereits bestehende Leitungen von Beleuchtungs- oder anderen mit direkten Strömen arbeitenden Anlagen eingeschaltet werden kann. In Fig. 145 und 146 bezeichnen A und B die Anschlüsse an eine solche Leitung, in welche nun ein Elektromotor C eingeschaltet wird. Die Wicklungen der Magnete und des Ankers können dabei in Serie geschaltet werden oder unabhängig von einander bleiben. Eine derselben oder beide werden dann in den Stromkreis eingeschlossen. In dem vorliegenden Falle sieht man, wie einer der Leitungsanschlüsse so mit einer Polklemme des Motors in Verbindung gebracht ist, dass

der Strom zuerst durch eine der Magnetwicklungen *D*, dann durch die Bürsten und den Kommutator *E*, durch die andere Magnetwicklung *F* und endlich zu einer Bürste *G*, welche auf einem leitenden Stromregulator *H* ruht. Dieser besteht aus einem leitenden Cylinder mit isolirenden Sektoren. Der andere Anschluss *A* ist mit einer Bürste *K* verbunden,

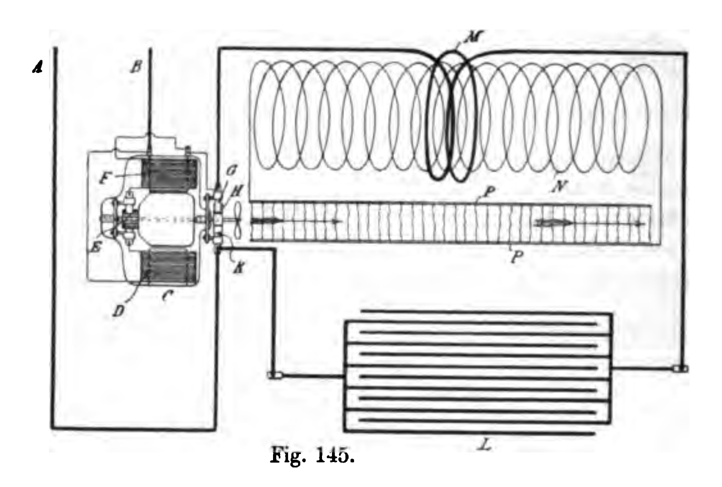


Fig. 145.

welche ebenfalls auf dem Regulator schleift, so dass der den Motor treibende Strom periodisch unterbrochen wird. Aus diesem Grunde sollten die Eisenkerne des Motors aus Platten zusammengesetzt sein.

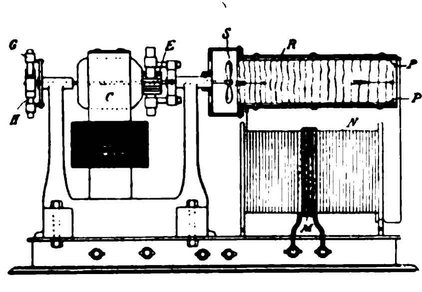


Fig. 146.

Um den Unterbrecher herum stellt man einen Stromkreis mit schwacher Selbstinduktion her, zu welchem der Kondensator *L* und die Primärleitung *M* eines Transformators gehören. Der Motor-Stromkreis besitzt eine verhältnissmässig hohe Selbstinduktion, und sollten zu diesem Zwecke die Wicklungen des Motors nicht ausreichen, so wendet man noch geeignete Ergänzungswicklungen an, damit bei jeder Unterbrechung des Motor-Schaltungskreises ein Strom von hoher elektromotorischer Kraft erzeugt wird, um den Kondensator zu laden, welcher daher klein und billig sein kann. Letzterer entladet sich in die Leitung, welche durch die Bürsten *GK* und den Unterbrecher *H* gebildet wird. Man kann also der Selbstinduktion dieses Stromkreises sowohl, wie der Kapacität des Kondensators

praktisch jeden gewünschten Werth geben, und damit die Frequenz des Entladungsstromes ganz willkürlich gestalten. Das Potential dieser Entladungsströme hoher Frequenz wird noch gesteigert durch eine in induktiver Beziehung zu der Primärleitung *M* stehende Sekundärwicklung *N*. Die Sekundärleitungen werden dann mit zwei isolirten leitfähigen Platten *PP* verbunden. Während des Betriebes entstehen dann zwischen den Platten Ströme von Entladungen, wie sie durch die Wellenlinien in den Figuren angedeutet sind. Wird nun zu gleicher Zeit Luft durch diesen Raum geschickt, so vergrössert sich die Wirksamkeit des Apparates ganz wesentlich, während beträchtliche Mengen von Ozon entwickelt werden. Um dieses Ozon zu gewinnen, werden die Platten *PP* in ein geeignetes Gehäuse *R* eingesetzt, durch welches der Luftstrom mittelst eines Ventilators *S* hindurchgetrieben wird.

Der Energieverbrauch dieses Apparates soll ein äusserst geringer sein.

Kohlenstoff.

Moissan hat seine Versuche zur Herstellung künstlicher Diamanten durch rasches Abkühlen von geschmolzenem, mit Kohlenstoff gesättigtem Eisen weiter fortgeführt (Compt. rend. 1896, Bd. 123, 206). Da es zweckmässig erschien, die geschmolzene Masse in Form von Tropfen bezw. Kugeln zum Erstarren zu bringen, liess er im elektrischen Ofen geschmolzenes und mit Kohlenstoff gesättigtes Eisen tropfenweise durch eine Oeffnung im Boden des Ofens in Quecksilber, welches mit einer Wasserschicht bedeckt war, fallen. Unter den auf diese Weise erhaltenen, auf dem Quecksilber schwimmenden Eisenkörnern fanden sich zahlreiche, regelmässige, bis zu 1 cm dicke Kugeln oder abgeplattete Ellipsoïde, welche nach dem Auflösen sowohl schwarze als auch durchsichtige, gut ausgebildete Diamanten ergaben, die bis zu 0,016 mm gross waren.

Bei einer andern Versuchsreihe goss er das geschmolzene, kohlenstoffhaltige Eisen aus dem elektrischen Ofen in von aussen gekühlte, unten geschlossene, dickwandige eiserne oder kupferne Cylinder und komprimirte es unmittelbar darauf stark mittelst eines massiven, genau in die Oeffnung passenden Stempels aus demselben Metall. Hierbei schieden sich neben kurzen, dicken Graphitkrystallen ebenfalls gut ausgebildete und zum Theil vollkommen durchsichtige, kleine Diamanten aus.

Wie wir schon in Band I dieses Jahrbuches ausführten, sind, nach allem, was wir aus der Eisenhüttentechnik über die Lösung und Ausscheidung des Kohlenstoffes wissen, nach dem Verfahren

von **Moissan** nie grössere **Krystalle zu erwarten**, so gross die Mengen des angewandten Lösungsmittels auch sein mögen.

Wie schon bei der Carborundfabrikation, so hat Acheson auch in einem neueren Falle sein Geschick bewiesen, eine jedem praktischen Elektrometallurgen gewiss bekannte Thatsache durch seine Art der Erklärung derselben zu einer Erfindung zu stempeln, und ein Patent dafür zu erhalten. Es handelt sich jetzt um die Graphitgewinnung, die nach dem amerikanischen Patente Nr. 568323 in folgender Weise ausgeführt werden soll:

Eine aus pulverisirtem Koks, Sand, Salz und Sägespänen hergestellte Mischung *M* wird so in einen elektrischen Ofen *A* eingepackt, dass ein von Pol zu Pol *B* reichender Kern *C* aus grobkörnigem Koks, den man während der Füllung des Ofens in die Beschickung einstampft, annähernd in der Mitte der letzteren liegt. Schickt man nun einen hinreichend starken Strom durch den Kern, so wird sich in bekannter Weise die diesem Erhitzungswiderstande zunächst lie-

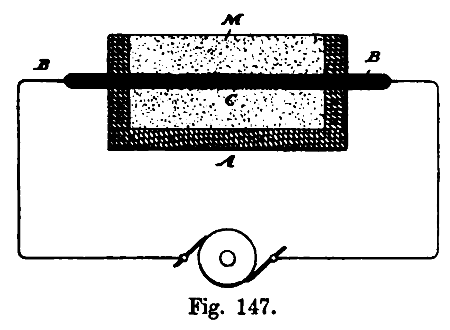


Fig. 147.

gende Mischung in Siliciumcarbid umsetzen. Verstärkt man nun den Strom und erhöht dadurch die Temperatur über das zur Carbidbildung nöthige Maass, so dissociirt die anfangs gebildete Verbindung, indem sich das frei werdende Silicium unter Zurücklassung von graphitischem Kohlenstoff verflüchtigt. Da sich der Kern von leitfähigem Materiale mit fortschreitenden Graphitablagerung allmählich vergrössert, so muss man auch die Stromstärke in demselben Maasse erhöhen, bis endlich die Kruste von noch unzersetzter Beschickung so dünn geworden ist, dass aus diesem Grunde die Arbeit unterbrochen werden muss. Nach erfolgter Abkühlung des Ofens wird der Graphit von der ihn umhüllenden Kruste befreit und in üblicher Weise einer Aufbereitung unterzogen.

Die Beschickung des Ofens besteht aus etwa gleichen Theilen Koks und Sand oder anderen Oxyden. An Stelle der Kieselsäure soll man auch andere Oxyde, wie Kalk, Thonerde u. s. w., kurz die

Oxyde eines jeden Stoffes nehmen können, welcher sich mit Kohlenstoff zu einem dissociirbarem Carbide vereinigen kann. Auch Silikate sind verwendbar.

Den Energieverbrauch betreffend, sagt Acheson in seiner amerikanischen Patentschrift, dass bei einem Kerne von etwa 2,13 m Länge und 0,100 m Durchmesser zu Beginn des Betriebes ein Strom von 50 Ampère bei 650 Volt Spannung durch den Ofen ging, während sich die Verhältnisse später auf etwa 1000 Ampère bei 100 Volt verschoben hatten.

Acheson ist übrigens nicht der erste, welcher die Beobachtung macht, dass bei der elektrischen Erhitzung von Oxyd-Kohle-Gemischen mittelst Kohlekernen der Kohlenstoff der Beschickung besonders leicht in Graphit übergeht. Borchers erwähnte dies schon beiläufig gelegentlich der Diskussion über seinen Vortrag über Calciumcarbid auf der 2. Jahresversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft zu Frankfurt a. M. im Jahre 1895. Diese Thatsache muss jedem aufgefallen sein, der die im Jahre 1891 in Borchers Elektrometallurgie beschriebenen Versuche der Reduktion der bis dahin für unreduzirbar gehaltenen Oxyde wiederholt hat. Seit aber Depretz vor etwa 50 Jahren nachgewiesen hat, dass Holz- und Zuckerkohle beim elektrischen Erhitzen in Graphit übergehen, wird man ähnliche Beobachtungen wohl kaum als Erfindungen betrachten können. Acheson hat lediglich eine wohl annehmbare Erklärung für einen dem Praktiker ganz geläufigen Vorgang aufgestellt. Da er aber nach seinen eignen Angaben die Richtigkeit dieser Erklärung noch nicht einmal hat beweisen können, so haben wir es mit einer patentirten Hypothese zu thun.

Die Löslichkeit von Kohlenstoff in geschmolzenem Rhodium, Iridium und Palladium wurde von Moissan (Compt. rend. 1896, Bd. 123, S. 16) untersucht. Wenn diese Metalle im elektrischen Ofen in Gegenwart von Kohlenstoff geschmolzen werden, lösen sie ebenso wie Platin Kohlenstoff auf, scheiden ihn aber beim Erkalten noch vor dem Erstarren in Form von gut krystallisirtem Graphit wieder ab. Die Menge des gelösten Kohlenstoffs wächst anscheinend etwas mit der Steigerung der Stromintensität. Die Entstehung von chemischen Verbindungen der obigen Metalle mit Kohlenstoff, also von Carbiden, liess sich in keinem Falle nachweisen.

Amerikanische Patente.

Andreoli, Ozon- und Lichterzeugung. Nr. 565 952.
Tesla, Ozon. Nr. 568 177.
Acheson, Graphit. Nr. 568 323.
Summers, Bleich- und Reinigungsverfahren. Nr. 569 680.
Pridham, Ozonapparat. Nr. 574 341.

Englische Patente.

Sweetser, Sauerstoff. Nr. 12 245 von 1895.

Otto, Ozon. Nr. 5195 von 1896.

Spranger, Ozonlösungen. Nr. 18 927 von 1896.

Yarnold, Ozon. Nr. 4289 von 1895.

Metalle.

A. Spezielle Metallurgie.

Alkali- und Erdalkalimetalle.

Wenn man lediglich nach Veröffentlichungen urtheilen wollte, so wären die Fortschritte in der Alkali- und Erdalkalimetallgewinnung zu einem Stillstande gekommen; denn Beachtenswerthes ist über diesen Gegenstand in diesem Jahre nicht geschrieben worden. Guntz und Férée berichten zwar an die Sektion Nancy der Société chimique de Paris in einer Sitzung vom 17. Juni 1896 über die Zusammensetzung einiger elektrolytisch erhaltener Amalgame, doch wenn die Berichterstatter so weit gehen, für einen durch Pressen von Rohamalgam im Lederbeutel von überschüssigen Quecksilber befreiten Rückstand eine Formel aufzustellen, z. B. $Hg_{16}Ba$, welches Produkt durch weiteres Pressen unter einem Drucke von 200 kg auf 5 qcm in ein der Formel $Hg_{12}Ba$ entsprechendes Amalgam übergehen soll, so halten wir das für einen Missbrauch der für chemische Verbindungen bestimmten Formeln. — Nach denselben Autoren soll das elektrolytisch erhaltene feste Lithiumamalgam die Zusammensetzung Hg_5Li haben.

Die Apparate von Grabau und von Borchers zur Elektrolyse von geschmolzenem Alkalichlorid behufs Natrium- und Kaliumgewinnung, wie sie in Borchers Elektrometallurgie, II. Auflage, S. 56 und 57 beschrieben wurden, sind wegen der Schwierigkeiten ihrer Wartung und wegen geringer Metallausbeute nicht mehr in Betrieb.

Borchers Apparat zur Herstellung von Blei-, Natrium- und anderen Alkalimetall-Legirungen mit den Schwermetallen hat eine wesentliche Aenderung erfahren, so dass die auf S. 69 und 70 des eben erwähnten Buches abgebildeten Apparatformen heute als veraltet bezeichnet werden müssen.

Legirungen von Calcium mit anderen leicht oder schwer aus ihren Oxyden abzuscheidenden Metallen erhielt Warren (Chem.

News 1897, Bd. 75, S. 2) durch Zusammenschmelzen von Calciumcarbid mit den Oxyden von Blei, Kupfer, Eisen, Mangan, Chrom, Molybdän, Wolfram, Nickel, Kobalt u. a.

Erdmetalle.

Aluminium.

Von neuen Verfahren zur Aluminiumgewinnung können wir nicht berichten.

Peniakoff ist noch immer vergeblich bemüht ein brauchbares Verfahren zur Herstellung von Aluminiumsulfid auszuarbeiten, eine Arbeit, von der wir uns wenig Erfolg versprechen.

Die neuen Fabriken aber, die wir schon im vorigen Bande dieses Jahrbuches kurz erwähnten, haben sich inzwischen schnell entwickelt.

Die British Aluminium Company hat seit 1895 folgende Werke gebaut und seit etwa Mitte 1896 in Betrieb genommen: eine Thonerde-Fabrik zu Larne Harbour, eine Kohle-Elektroden-Fabrik zu Greenock, die schon mehrfach in früheren Berichten erwähnte Aluminium-Fabrik zu Foyers und endlich ein mit Giesserei verbundenes Aluminium-Walzwerk zu Milton.

Ueber die Thonerdefabrik berichtete Sutherland an die Institution of Mechanical Engineers Folgendes:

Man verarbeitet Beauxit aus der Grafschaft Antrim von durchschnittlich folgender Zusammensetzung:

Aluminiumoxyd	56 %,
Eisenoxyd	3 „
Kieselsäure	12 „
Titansäure	3 „
Wasser	26 „
	100 %.

Die Dampfkesselanlage besteht vorläufig aus zwei Lancashire-Kesseln von je 8 m Länge und 2,5 m Durchmesser, die mit etwa 7 Atmosphären Druck arbeiten und zunächst eine einfache 80 P. S. Dampfmachine treiben, deren Abdampf zum Heizen der Eindampfapparate dient.

Zum Zerkleinern werden Desintegratoren benutzt. Das zerkleinerte Material wird durch ein Becherwerk auf ein Sieb mit 6 mm weiten Maschen gehoben, von welchem aus das Feine durch ein Eisenblechrohr in den Calcinirofen gelangt, während das Grobe in den Desintegrator zurückfällt.

Das Calciniren hat den Zweck, die im Beauxit enthaltene organische Substanz zu zerstören und alles Eisen vollständig in Fe_2O_3 überzuführen; sie wird aber doch bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt, um die Löslichkeit der Thonerde nicht zu beeinträchtigen. Der Calcinirofen besteht aus einem mit feuerfestem Steinfutter ausgekleideten Eisenrohre von etwas über 10 m Länge und 1 m Durchmesser, dazu gehöriger Feuerung, Flugstaubkammer, Gasabzug und Kühlrohr. Calcinir- und Kühlrohr sind mit einer Neigung von 1 : 25 auf Rollen drehbar gelagert. Durch das etwa 9 m lange und 0,75 m weite Kühlrohr geht während des Betriebes ein kalter Luftstrom. Aus dem Kühlrohre fällt das Röstgut in eine Transportschnecke, die es zur weiteren Zerkleinerung wieder einem Desintegrator zuführt. Das pulverisirte Material wird durch ein Sieb mit 12 Maschen per cm (144 Maschen per qcm) geschickt. Das Feine fällt in eine Sammeltasche, von der aus es nach Bedarf in Transportwagen abgezogen werden kann.

Der so vorbereitete Beauxit wird nun in eisernen Druckfässern von etwa 3,5 m Länge, 1,5 m Durchmesser und 15 mm Wandstärke mit Natronlauge von 1,45 spez. Gewicht unter 5 bis 7 Atmosphären Dampfdruck ausgelaugt; der Heizdampf tritt in einen Hohlmantel ein und bringt die Beschickung (drei Tonnen) im inneren Cylinder in kurzer Zeit auf einen Druck von 5 Atmosphären, welcher unter fortwährendem Rühren der Masse 2 bis 3 Stunden aufrecht erhalten wird. Man bläst dann denn Schlamm durch den eignen Dampfdruck in hochstehende Behälter, in denen er zunächst auf 1,23 spez. Gew. verdünnt wird, um dann in die Filterpressen zu fliessen.

Jede der Filterpressen enthält 50 Filterkammern je von 750 $\times$ 750 $\times$ 25 mm Kammerraum. Die Laugen von den Filterpressen sind noch nicht klar genug zur Verarbeitung und werden daher noch einmal durch Cellulose-Filter filtrirt. Letztere bestehen aus mit Blei ausgelegten Holzkästen von je 3 m Länge, 2 m Breite und 1 m Tiefe. Auf einer 150 mm vom Boden entfernten Leiste ruht ein Sieb mit 3 mm weiten Lochungen. Letzteres trägt etwa 10 kg Cellulose, welche vor dem Einbringen mit Wasser zu einem dünnen Brei verkocht war. Man setzt immer zwei derartiger Siebe aufeinander.

Die klare Lauge wird nun in die Zersetzungsgefässe gepumpt, bestehend aus vertikal aufgestellten und mit Rührwerken ausgestatteten Eisenblechcylindern von etwa 6 m Höhe und 4 m Durchmesser. Statt wie das sonst üblich war, die Lauge hier mit Kohlensäure zu behandeln, wird sie nach Bayer's Verfahren etwa 36 Stunden

lang mit reinem Aluminiumhydrat einer früheren Beschickung verrührt, wodurch etwa 70 % der gelösten Thonerde abgeschieden werden. Man lässt nun absetzen und zieht die klare Lauge in andere Behälter ab. Der Hydratschlamm wird in Filterpressen gepumpt, die bis zu einem Drucke von 5 Atmosphären gefüllt werden. Aus den in der Presse ausgewaschenen Hydratkuchen wird durch Druckluft (ebenfalls in der Presse) das anhängende Wasser ausgetrieben.

Das Calciniren der Presskuchen erfolgt in einem mit Dowson-Gas geheizten Flammofen, dessen Herd 6 m lang und 2 m breit ist. Obwohl das Wasser schon bei niedriger Temperatur ausgetrieben wird, bringt man die Thonerde auf etwa 1100°, da sie sonst beim Lagern wieder Wasser aufnimmt und zur Elektrolyse dann nicht brauchbar sein würde.

Die verdünnten Natronlaugen werden in Vakuum-Dreikörper-Verdampfern auf ein spez. Gewicht von 1,45 gebracht, mit welcher Stärke sie wieder zum Auslaugen des Beauxites brauchbar sind. Das Kondenswasser der Verdampfer, sowie die dünnen Waschwässer aus den Filterpressen dienen zum Verdünnen der Schlämme, Lösen von Aetznatron und erstere auch als Kesselspeisewasser.

Einem Referate der Zeitschrift für Elektrochemie (1896/97, S. 155) sind auch Pläne und Abbildungen der Einrichtungen beigegeben.

Die Aluminium-Fabrik zu Foyers arbeitet nach demselben Verfahren, wie diejenige zu Neuhausen. Wenn ein französischer Bericht sagt, dass daselbst mit geschmolzenem Kupfer als Kathode elektrolysirt würde, so hat man sich durch den Namen Héroult, nach dessen Methode früher mit Kupferkathoden elektrolysirt wurde, täuschen lassen.

Wie wir schon früher mittheilten, entnimmt diese Fabrik ihren Kraftbedarf den Foyersfällen in Schottland. Durch fünf unabhängig von einander verschliessbare Schleussen wird dasselbe oberhalb des ersten Falles von einem unterirdisch durch den harten Kalkstein getriebenen, cementirten Kanal von 2,5 m Durchmesser aufgenommen und zu einem gemauerten Reservoir geleitet, von welchem es acht gusseiserne Rohrleitungen zu den ca. 105 m tiefer befindlichen Turbinen führen. Ausser dem obigen Reservoir wird ferner noch ein zweites, grosses, natürliches Reservoir angelegt, welches durch passend angebrachte Schleusenleitungen zur Zeit der Schneeschmelze, sowie bei den in dieser Gegend sehr häufigen und reichlichen Regengüssen das überschüssige Wasser aufnehmen, und andrerseits bei niedrigem Wasser-

stande des Baches durch den Kanal das obige kleinere Bassin speisen kann, also zur Regulirung des Wasserstandes des letztern dient, so dass er sich bequem stets auf gleicher Höhe erhalten lässt.

Von den acht vom kleinern Reservoir ausgehenden Rohrleitungen, welche sowohl beim Reservoir als auch unten bei den Turbinen durch je eine Schleuse geschlossen werden können, führen sieben, die sich von 75,9 cm Durchmesser beim Reservoir auf 50,6 cm bei den Turbinen verjüngen, zu den Escher-Wyss'schen Turbinen mit vertikalen, unten auf gehärtetem Stahl aufliegenden Wellen. Auf den letzteren sind fünf grosse mehrpolige Oerlikon-Dynamomaschinen direkt montirt, welche bei 150 Umdrehungen in der Minute nach Garantie je 7500 Ampère und 64 Volt liefern und bei voller Belastung 7 Tage hinter einander ohne Erwärmung ihrer Theile und ohne Funkenbildung an den Bürsten laufen können. Die achte, engere Leitung speist eine Turbine von 50 Pferdekräften, welche eine zu Beleuchtungs- und Kraftübertragungszwecken bestimmte Dynamomaschine treibt.

Der Induktor einer jeden der grossen Maschinen trägt innen 24 Pole aus stark gehämmertem Schmiedeeisen mit ihren Wicklungen, die durch eine besondere Vorrichtung verschoben werden können. Die Armatur besteht aus cylindrischen, mit einander verschweissten Bändern aus weichem Eisen; sie hat einen äusseren Durchmesser von 2,40 m. Die Wicklung ist die der gewöhnlichen mehrpoligen Trommelmaschinen mit parallelen Verbindungsplatten. Besondere Vorrichtungen bewirken beim Auftreten etwaiger Unregelmässigkeiten in der Erzeugung des Stromes deren sofortigen Ausgleich; ferner ist wegen der bei der grossen Umdrehungsgeschwindigkeit sich sehr bemerkbar machenden Wirkung der Centrifugalkraft die Befestigung der Verbindungsplatten eine besonders sorgfältige. — Der Kollektor von 1,80 m Durchmesser und 38 cm Breite setzt sich aus 216 mit Glimmer isolirten Segmenten aus harter Bronze zusammen. Er ist so eingerichtet, dass er demontirt und ersetzt werden kann, ohne dass die Umwicklung auseinander genommen werden muss. — Besonders interessant ist die Anordnung der 120 Bürsten. Zwei starke, auf geeignete Weise angebrachte Kupferringe tragen je 12 an ihren Befestigungsstellen isolirte Kupferstäbe, welche in je einem Bürstenhalter endigen. Auf jedem der letzteren sitzen fünf Bürsten in Schraubenmuttern, mittelst deren zugleich der Druck der Bürsten auf deren Kollektor regulirt werden kann.

Den ersten Platz werden wohl nach ihrer vollständigen Vollendung die Werke der Pittsburgh Reduction Company zu Nia-

gara Falls einnehmen, wenn sie auch vorläufig noch unter den neu eingerichteten Foyerswerken stehen, welche in ihrer Produktion gleich nach der Neuhausener Fabrik rangiren.

Der seit Juli 1895 in Betrieb befindliche Theil der amerikanischen Werke liegt nach einem Berichte von Richards an das Franklin Institute etwa eine Viertelmeile (engl.) oberhalb der neuen Kraftstation auf dem Gebiete des Niagara Falls Power Company. Diese Gesellschaft liefert etwa 1700 elektrische P. S. in Form eines Wechselstromes von 500 Ampère bei 2500 Volt Spannung. Zum Umformen des durch unterirdische Leitungen zugeführten Stromes auf zunächst 115 Volt dienen sechs Wechselstromstransformatoren. Je zwei der letzteren liefern ihren niedrig gespannten Wechselstrom nun an einen rotirenden Gleichstromumformer ab, von denen jeder endlich 2500 Ampère mit 160 Volt Spannung erzeugt. Die Gesammtstrommenge der parallel geschalteten Maschinen, im Betrage von 7500 Ampère hat eine Reihe von 30 hinter einander geschalteten Schmelzgefässen zu versorgen, die im Ganzen täglich etwa eine Tonne Aluminium liefern.

Ausser den drei Gleichstromumformern und den dazugehörigen drei Paaren von Wechselstromtransformatoren ist zur Reserve noch ein viertes System von einem Gleichstrom mit zwei davorgeschalteten Wechselstromtransformatoren vorgesehen. Man beabsichtigt nun, jedes dieser vier Systeme von seiner bisherigen Leistungsfähigkeit von 500 P. S. auf 800 P. S. zu bringen und noch ein fünftes System hinzuzuschalten, womit die Anlage auf die doppelte Leistungsfähigkeit gebracht sein würde.

Dieselbe Gesellschaft hat auch noch ein Grundstück von der Hydraulic Power Company zu Niagara, sowie das Bezugsrecht von weiteren 4500 P. S. erworben. Für diese Anlage sind schon sechs grosse Dynamos zu je 750 P. S. auf den Werken der Westinghouse Electric Company im Bau begriffen.

Die augenblicklich in Betrieb befindlichen Anlagen der Pittsburgh Reduction Company liefern täglich 4000 engl. Pfunde Aluminium. Nach Fertigstellung der Neubauten wird die Gesellschaft täglich 11 000 Pfund, jährlich also etwa 2000 Tonnen Aluminium liefern können.

Aus den Mittheilungen von Minet auf dem zweiten internationalen Congresse für angewande Chemie (nach Eclairage Electrique) werden nur die folgenden Notizen allgemeineres Interesse haben, da sich der Hauptheil seiner Ausführungen auf seine schon

seit Jahren bekannten Ansichten über die Vorgänge bei der elektrolytischen Aluminiumgewinnung bezog. Der Vortragende gab an, dass man zur Elektrolyse eines geschmolzenen Gemenges von 70 Theilen Chlornatrium und 30 Theilen Aluminiumfluorid-Fluornatrium mit einem Strome von 4000 Ampère einer Spannung von 7,5 Volt bedürfe. Man erhielt damit 1 Kilogramm Aluminium per Stunde, was einer Stromausbeute von 75 Prozent entsprechen würde. Das Bad soll mit einem Gemenge von Thonerde und Aluminiumfluorid (unter zeitweisem Zusatz einer kleinen Menge Kochsalz) gespeist werden.

Weiter stellte Minet eine Berechnung der Anlagekosten einer durch Wasserkraft getriebenen elektrochemischen Fabrik auf, welche an den Bädern mit 1000 von drei Dynamomaschinen zu liefernden elektrischen Pferdekräften arbeiten soll. Dieselbe bedarf dreier 400-pferdiger Turbinen und einer Wasserkraft von 1600 Pferden. Das Wasser möge aus 100 m Höhe herabstürzen und durch einen 1000 m langen Kanal herbeigeführt werden. Die ersten Einrichtungskosten betragen:

Wasserkraft, Terrains, Konzession u. s. w. . . .	Frs. 100 000
Bau des Kanals	„ 200 000
Leitungen	„ 50 000
Drei Turbinen, 1200 P. S.	„ 50 000
Drei Dynamos, 1000 P. S.	„ 125 000
Bauten, Unvorhergesehenes	„ 75 000
	Frs. 600 000.

Bei Annahme einer Amortisation in 20 Jahren und einer Abschreibung von drei Prozent für Unterhaltung des Materials entspricht dies einer Jahresausgabe von Frs. 48000. Hierzu kommen für Gehälter, Arbeitslöhne und sonstige Ausgaben jährlich Frs. 32000. Für einen Betrieb von jährlich 330 Tagen zu 22 Arbeitsstunden betragen also die täglichen Ausgaben 242 Frs., gleich 0,011 Frs. für die Pferdekraft-Stunde an den Bädern.

Moissan hat die ihm patentirte Methode, schwer schmelzbare Metalle dadurch mit Eisen und anderen Metallen zu legiren, dass man sie zuerst mit Aluminium legirt, die Aluminiumlegirungen dann dem Eisen u. s. w. einverleibt, und schliesslich das Aluminium aus der Schmelze durch Oxydation entfernt (D. R. P. 82624; Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 265), weiter verbessert (Compt. rend. 1896, I, 122, 1302). Er fand nämlich, dass die erforderlichen Aluminiumlegirungen sich vermöge des starken Reduktionsvermögens des Aluminiums direkt aus den Oxyden der betr. schwer schmelzbaren Metalle, nämlich des Nickels, Molybdäns, Vanadiums, Wolframs,

Urans und Titans einfach durch Aufwerfen eines Gemisches des betr. Metalloxydes mit Aluminiumpulver auf geschmolzenes Aluminium erhalten lassen.

Edelmetalle.

Silber und Gold.

Speziell die Silbergewinnung betreffend, können wir überhaupt von keiner Neuerung berichten. In einigen Fällen nur, und zwar in Patentschriften wird es neben Gold wenigstens genannt. Aber auch die Goldgewinnung hat, die stetige Entwicklung des Siemens-Prozesses ausgenommen, fast gar keine Fortschritte zu verzeichnen.

Nach dem Verfahren von Siemens & Halske werden augenblicklich etwa 100 000 Tonnen Amalgamationsrückstände und andere Schlämme im Rand-Central-Distrikt monatlich verarbeitet.

Auch das Eltonhead-Verfahren, welches wir im vorigen Bande unseres Jahrbuches kurz erwähnten, soll auf einem amerikanischen Werke (Tombstone Mill and Mining Company) in Anwendung sein. Es geht sogar die Sage, dass sich die Betriebskosten desselben niedriger stellten, wie die des Siemens'schen Verfahrens. In unserem vorjährigen Berichte haben wir das Gegentheil behauptet und halten daran bis zur Erbringung des Gegenbeweises fest.

Ueber eine Versuchsanlage zur Extraktion von Gold aus Erzen berichtet Grosvenor im Engineering and Mining Journal (1896, Bd. 61, S. 424). Das Verfahren ist von J. W. Bailey ausgearbeitet. Augenblicklich arbeitet die im Cripple Creek, Col., U. S. A., eingerichtete Anlage mit einer 20 P. S. Dampfmaschine. Eine Dynamo liefert 30 V. und 50 A. Ausser dieser werden von der Dampfmaschine noch eine Mühle, ein kleiner Elektrolysirbottich und ein Schlammherd betrieben. Die Mühle ist so eingerichtet, dass hier neben der Zerkleinerung der Erze die Amalgamation der schweren Goldtheilchen und auch schon die elektrolytische Arbeit beginnt. Ein 40 mm starkes cylindrisches gusseisernes Gefäss *A* von etwa 600 mm Höhe und 1500 mm Durchmesser hat im Boden eine etwa 100 mm weite Rinne, welche an den Seitenwänden entlang laufend, nach einem Punkte hin geneigt ist und zur Aufnahme von Quecksilber dient. Auf dem Boden dieses Behälters liegt eine Stahlplatte *e*, oberhalb welcher der Läufer *H* drehbar angeordnet ist. Durch den im Boden vorgesehenen Trichter *N* wird von unten Wasser in die Mühle mit solchem Drucke eingepresst, dass dadurch dem Gewichte des Läufers

und der Welle entgegengewirkt wird. Den Läufer umgiebt ein Stahlring *C* und diesem gegenüber ist an die Gefässwand ein Stahlring *B* eingefügt. Der Läufer wiegt etwa 1000 kg; er macht in der Minute 200 Umdrehungen und erhält seine excentrische Bewegung von der Welle *L K* aus.

Die Elektrolyse findet statt zwischen der Eisenanode *e'*, welche auf mit Paraffin getränkten Blöcken *f* ruht, und zwei Kathoden. Die obere dieser beiden Kathoden wird durch den amalgamirten Kupferkonus *M*, die untere durch das Quecksilber, *Hg*, gebildet.

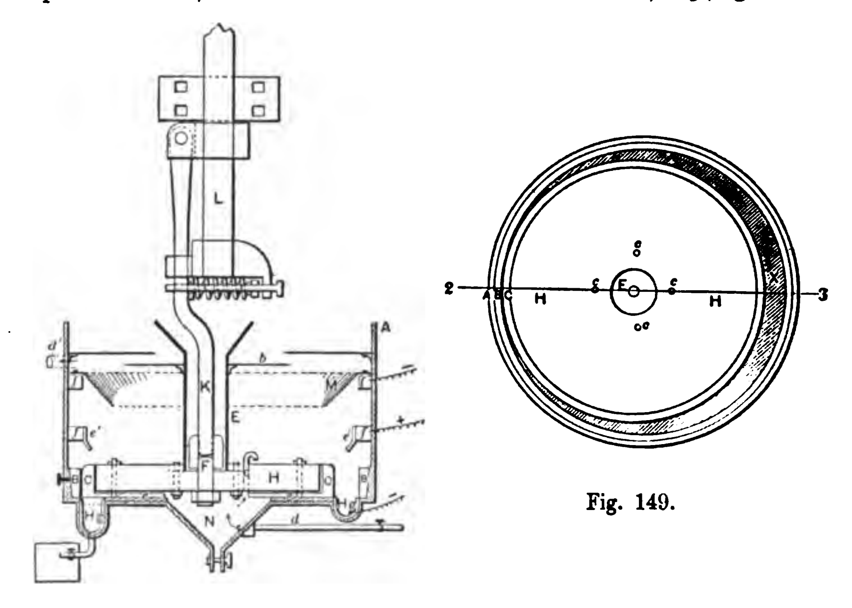


Fig. 148. Fig. 149.

Ein Schutzrohr *E* soll den Sand von dem Zapfen *F* abhalten und auch die Beschickungs- bezw. Vertheilungsplatte *b* tragen. *E* ist zum Theil mit Schmieröl gefüllt.

Das zerstampfte Erz wird automatisch der Platte *b* zugeführt, welche es nach *M* hinüberschleudert, damit hier die feinsten Goldtheile amalgamirt werden. Durch das Rohr *d* tritt entweder eine schwache, mit einem Oxydationsmittel versetzte Cyankaliumlösung oder eine starke Kochsalzlösung ein. Ob die eine oder andere Lösung benutzt werden soll, richtet sich nach der Beschaffenheit der zu behandelnden Erze. Solche Erze, welche neben Gold nur geringe Metallmengen enthalten, werden am besten durch eine elektrolysirte Kochsalzlösung (etwa 10 kg Salz per Tonne Erz) ausgelaugt. In anderen Fällen arbeitet man mit Kaliumcyanidlösungen. Da mit

Hülfe dieses Lösungsmittels nur das allerfeinste Gold gewonnen werden soll, rechnet man auf die Tonne Erz nur etwa $^1/_8$ kg Cyanid. Die gröberen und schwereren Goldkörner werden ohne elektrochemische Wirkung von den Quecksilberkörpern aufgefangen. Gröbere Erztheile, welche noch Goldkörner eingeschlossen enthalten, werden zwischen *C* und *B* auf das feinste pulverisirt, so dass die frei gelegten Goldtheile entweder direkt amalgamirt oder gelöst und elektrolytisch niedergeschlagen werden.

Damit auch zur Beschleunigung der Lösung des Goldes immer etwas freier Sauerstoff in der Lösung vorhanden sei, soll der letzteren etwas Kaliumpermanganat zugesetzt werden. Der allerfeinste Schlamm fliesst oben aus dem Amalgamator ab, um dann durch das Gerinne *D* dem Elektrolysirbottich *A*, Fig. 150 und 151, zugeführt werden. An

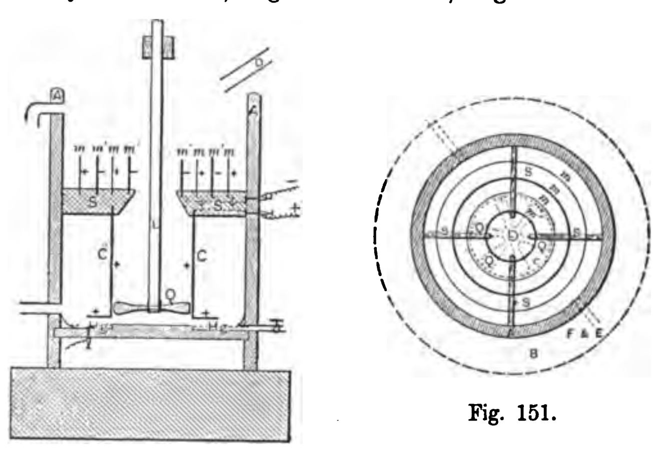


Fig. 150. Fig. 151.

vier Armen *S*, welche auch vier cylindrische Elektroden (*m*, Anoden und *m'*, Kathoden) tragen, hängt ein ebenfalls als Anode dienendes Rohr *C*, innerhalb dessen sich die an der Welle *L* befestigten Schraubenflügel *O* drehen, und so für eine lebhafte Flüssigkeitszirkulation sorgen. Der Schlamm wird in dem Rohre *C* nach unten gezogen, um zunächst über die als Kathode eingeschaltete Quecksilberschicht *Hg* zu fliessen und dann wieder zwischen den Elektroden *m*, *m'* aufzusteigen. Von den Elektroden bestehen die Anoden aus Eisen, die Kathoden aus amalgamirtem Kupfer; der Rührer besteht aus Eisen, ebenso die Zufluss-, Abfluss- und Ueberlaufrohre; der Bottich *A* ist aus Holz hergesellt.

Nach einem neuen Verfahren von Cassel sollen goldführende Erze mit einer elektrolytisch aus Bromkalium erhaltenen Lösung von

unterbromigsaurem Kalium ausgelaugt werden. Die Fällung des Goldes geschieht durch Filtration über Eisenabfälle und Holzkohle. — U. S. A. P. Nr. 568 741 vom 6. Oktober 1896.

Croasdale berichtet im Engineering and Mining Journal (1896 Bd. 62, S. 557) über seine Erfahrungen mit der Fällung von Gold aus Cyanidlösungen. Die Versuche wurden in grossem Maassstabe ausgeführt und entschied man sich schliesslich für die Elektrolyse mit Zinkanoden und Bleikathoden.

Die Flüssigkeitszirkulation wurde so geregelt, das jedes Quadratmeter Kathodenfläche in jeder Minute von annähernd 10 kg Lösung bespült wurde. Unter diesen Bedingungen waren die Ergebnisse folgende:

Vors.-Nr.	Lösung vor der Fällung mg Au per l	Lösung nach der Fällung mg Au per l	Goldfällung %
1	11,56	0,52	95,50
2	12,24	0,053	99,56
3	14,56	0,137	99,06.

Bei ärmeren Lösungen wurde die Flüssigkeitszirkulation so beschleunigt, dass etwa die doppelte Menge Lösung in derselben Zeit an den Kathoden vorbeifloss. Auch in diesem Falle wurden befriedigende Resultate erzielt.

Lösung vor der Fällung mg Au per l	Lösung nach der Fällung mg Au per l	Goldfällung %
1,84	0,12	93,48.

Die Zinkplatten zeigten nach Beendigung der Versuche nur wenig Abnutzung.

Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die Cyanverluste:

Vers.-Nr.	Lösung vor der Fällung	Lösung nach der Fällung	Verlust
	% KCy	% KCy	% KCy
1	0,74	0,675	8,78
2	0,65	0,633	2,60
3	0,64	0,640	—
4	0,57	0,570	—

Die von den Fällgefässen kommende Lösung ist auffallend wirksam beim Lösen von Gold, fast so wirksam, als ob man Natriumsuperoxyd zugesetzt hätte. Ein Zusatz von gewöhnlichem Salz soll die Lösung leitfähiger machen und das Absetzen des

Schlammes vor dem Ueberziehen der Lösung in die Elektrolysirgefässe beschleunigen.

Pfleger (D. R. P. Nr. 87 787 vom 31. August 1895) will die Dimensionen von elektrolytischen Goldfällungsapparaten dadurch reduziren, dass er ein Drahtgewebe-Filter als Elektrode benutzt. Dieses Filter stellt er aus einer Anzahl neben einander gestellter Eisensiebe oder Drahtgewebe von ca. 1 bis 3 mm Maschenweite her und zwingt die elektrolytische Flüssigkeit, diese Siebe zu passiren. Auf diese Weise ist ein inniger Kontakt der Flüssigkeit mit der Elektrode und hierdurch eine völlige Erschöpfung der Lösung gesichert.

Die Siebbündel (von welchen jedes 8 bis 10 Siebe hat) werden in den eisernen Rahmen aufgehängt und zwischen jedem Bündel befindet sich die Gegenelektrode.

Die Goldlösung passirt nun den Behälter, in welchem die Siebbündel aufgehängt sind.

Vortheilhaft schliesst man die Siebbündel in poröse Zellen ein, durch welche sie von der Gegenelektrode und dem diese umgebenden Elektrolyten geschieden sind.

Ueber die Bedingungen zur Scheidung des Goldes, besonders von den Platinmetallen giebt eine Patentschrift der Aktiengesellschaft Norddeutsche Affinerie werthvolle Aufschlüsse. Da wir befürchten, dass bei einem Versuche, hier kurz über die ziemlich umfangreiche Beschreibung zu referiren, mancher wichtige Punkt nicht genug gewürdigt werden würde, so sei auf das Original, D. R. P. Nr. 90 276 und das Zusatzpatent Nr. 90 551 oder auf die ausführlichen Referate über beide in der Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. III, S. 316 und 389, verwiesen.

Von einer näheren Besprechung der übrigen patentirten Vorschläge können wir vollständig absehen. Auch nicht eins der unten angegebenen Patente, soweit deren Inhalt nicht schon aus unseren früheren Berichten bekannt ist, enthält irgendwie bemerkenswerthe Neuerungen. Der eine Erfinder will die Lösungsfähigkeit von Cyankalium für Gold durch oxydirende Zuschläge erhöhen, zu welchem Zwecke alle möglichen Peroxyde, Hypochlorite, cyansauren Salze und andere wiederholt patentirte Sauerstoffüberträger in Vorschlag gebracht werden. Ein anderer Erfinder sieht in der Verwendung von Bleisuperoxyd als unlösliche Anodensubstanz bei der Elektrolyse von Gold- und Silbercyanidlösungen eine Neuerung. Kurz es gehen die ältesten Patentmelodien als neue Repertoirnummern wieder und wieder über die elektrochemische Bühne.

Erzmetalle.

Kupfer.

Die Elektrolytkupfer-Industrie geht mehr und mehr in die Hände der Amerikaner über, so dass wir von Neuanlagen in Europa kaum zu berichten haben. Schon jetzt beläuft sich die Produktion der Vereinigten Staaten an Elektrolytkupfer auf mehr als das Zehnfache derjenigen von ganz Europa und sind die Dimensionen, in welchen man jenseits des Oceans Neuanlagen dieser Art entstehen sieht, staunenswerth in Vergleich selbst zu den grössten Anlagen hiesiger Werke.

Ueber eine der neuesten, von H. Thofehrn entworfene Raffinerie der Anaconda-Werke bringt das Engineering and Mining Jounal am 19. September 1896 einen sehr lehrreichen Bericht:

Man arbeitet mit Dampfmaschinen. Die Angaben über die Kesselanlagen sind kaum von allgemeinem Interesse, da natürlich alles den örtlichen Verhältnissen besonders angepasst ist.

Das Maschinenhaus enthält eine gewöhnliche Zwei-Cylinder-Maschine von 800 P. S., eine Westinghouse-Compound-Maschine von 400 P. S. und zwei Triplex-Expansions-Maschinen von je 900 P. S. Die beiden letztgenannten Maschinen sind direkt mit je zwei Dynamos verkuppelt. Im Ganzen sind hier also, einschliesslich der Reserve, 3000 P. S. verfügbar. Die erstgenannte Maschine ist nach dem Corliss-Systeme gebaut; sie betreibt die Dynamos der alten Anlage noch mit Riemen- und Wellentransmissionen. Für die Elektrolysir-Arbeit sind vorhanden: zwei Westinghouse-Dynamos von je 220 Kilowatt; eine Westinghouse-Dynamo von 270 Kilowatt (diese 3 Maschinen haben Riemenantrieb); vier Westinghouse-Dynamos von je 270 Kilowatt; je zwei dieser letzteren sind mit einer der zuletzt genannten Dampfmaschinen verkuppelt. Zusammen liefern diese Dynamos also 1790 Kilowatt entsprechend 2942 P.S. Eine dieser Dynamos (220 Kilowatt = 315 P. S.) bildet mit der kleinen Dampfmaschine die Reserve; sie kann in jeden der vorhandenen 6 Stromkreise eingeschaltet werden, wenn die eine oder andere Dynamo einer Reinigung oder Reparatur bedarf.

Ausser für elektrolytische Zwecke sind in der Anlage zwei Dynamos für Beleuchtung und Kraftübertragung vorhanden; eine derselben stets als Reserve. Eine Luftpumpe (30 P. S.) treibt die Säurepumpen.

Die ganze Anlage ist auf eine Leistung von 150 Tonnen Kupfer in 24 Stunden gebaut, so dass auf die Tonne Kupfer 17,5 P. S. kommen, einschliesslich aller mechanischen Arbeiten, welche, soweit

dies überhaupt möglich, durch elektrische Kraftmaschinen ausgeführt werden.

Die Raffinerie selbst ist mit Rücksicht auf etwaige Feuerbeschädigungen in zwei, durch einen freien Raum von etwa 30 m von einander getrennten Abtheilungen untergebracht. Die Gebäude sind Holzkonstruktionen mit Eisen-Wellblech-Bedachung; jedes bedeckt eine Bodenfläche von etwa 6000 qm und enthält etwa 600 Elektrolysir-Bottiche von je 2,50 m Länge, 1,50 m Breite und 1,00 m Tiefe. Bei dem Baue dieser Bottiche verfuhr man in der Weise, dass man zunächst je ein Balkengerüst für 10 Bottiche zusammenstellte, dieses mit Brettern auskleidete, so dass 10 durch ausreichende Lufträume getrennte Abtheilungen entstanden. Jede dieser Zehn-Bottich-Reihen wurde auf ein eigenes von der Nachbarreihe und dem Arbeitsflur getrenntes Fundament gesetzt. Alle Verbindungsstellen in den Holzgerüsten der Bottiche sind mit Isolirmaterial getränkt. Innen sind die Bottiche mit Blei ausgelegt. Auf den Bottich- und oberen Gerüsträndern ruhen, isolirt von der Bleiauskleidung, die Leitungen. Die Schaltungsweise der Bäder ist die bekannte alte Siemens'sche. Die Elektroden endlich hängen an Kupferhaken an Flacheisentraversen, welche ihrerseits wieder auf den Leitungen ruhen. Zwei Abtheilungen von je zehn Reihen mit je zehn Bottichen, also 200 Bottiche gehören zu einem Stromkreise; jeder dieser Stromkreise ist in einer Halle untergebracht und bildet mit der dazu gehörigen Maschinerie und sonstiger Ausrüstung ein von den anderen vollständig unabhängiges System. Wie schon bei den maschinellen Einrichtungen erwähnt wurde, sind sechs solcher Systeme vorhanden. Die Bäder eines Systems sind hinter einander geschaltet. Für jede Kastenreihe ist ein Laugenbehälter vorhanden, von dem aus die Laugenzirkulation ihren Anfang nimmt. Die Flüssigkeit fliesst der Reihe nach durch die 10 Bottiche, und von dem letzten derselben in einen Sammelbehälter. Durch Druckfässer wird sie dann wieder auf den Vertheilungsbehälter gehoben.

Bei den drei ersten Systemen besorgen Flaschenzüge das Einsenken und Ausheben der Elektroden. Die volle Last für einen Bottich beläuft sich auf etwa 4 Tonnen Kupfer, die in einem Male eingesetzt werden. In den drei neuen Systemen sind elektrische Krähne für diese Arbeit vorgesehen. Den sonstigen Transport der Roh- und Feinkupferplatten in die Hütte bezw. nach den übrigen Abtheilungen des Werkes vermittelt eine elektrische Bahn von 500 mm Spurweite. Während diese Bahn auf der Hüttensohle liegt, läuft eine zweite unter den Bottichen fort; dieselbe ist zum

Transporte des Anodenschlammes nach der Silberhütte des Werkes bestimmt.

Arbeitsweise. Die in die Raffinerie geschickten Anodenplatten werden zunächst gewogen und dann auf ein Reck gestellt. Hier hängt man die Platten auf die zuvor erwähnten Kupferhaken und diese über die Eisentraversen, welche zu gleicher Zeit von dem Flaschenzuge oder Krahne gefasst und an ihren Platz gehoben werden. Inzwischen sind die Kathoden in derselben Weise vorbereitet, um dann ebenso in die Bottiche eingehängt zu werden. Schliesslich lässt man den Elektrolyten einlaufen und schaltet das fertige Bad in den Stromkreis ein.

Die Arbeit zum Leeren, Reinigen, Wiederbeschicken nimmt kaum eine Stunde für das Bad in Anspruch. Dass das Entleeren der Bottiche in der umgekehrten Reihenfolge vor sich geht, wie das Beschicken, bedarf wohl keiner besonderen Erörterung.

Das Anodenmaterial ist ein Schwarzkupfer mit 98 % Cu, verunreinigt durch geringe Mengen von Arsen, Antimon, Selen, Tellur, Eisen, Blei, etwa 0,35 % Silber und 0,001 % Gold.

Zur Kontrolle der einzelnen Bottiche sind Messleitungen von je 5 derselben unter Vermittlung eines Schalters zu den Messinstrumenten geführt. Stündlich wird an jedem Bottich eine Messung vorgenommen, die Resultate derselben werden automatisch registrirt.

Produktionsbedingungen. Die Raffinerie der Anaconda Copper Mining Co. liefert täglich 100 bis 120 Tonnen Kupfer; der übrigen Theil der Produktion dieser Gesellschaft, noch etwa 80 bis 100 Tonnen, wird in Baltimore raffinirt, so dass die Gesammtmenge des täglich gelieferten Kupfers durchschnittlich 200 Tonnen beträgt. Die oben beschriebene Raffinerie ist nun so angelegt, dass sie im Nothfalle die ganze Tagesproduktion der Anaconda-Gesellschaft bewältigen kann, wenn nur noch die erforderlichen Dynamos aufgestellt werden.

In Bezug auf die Raffinationskosten in Anaconda ist zu berücksichtigen, dass als Preis für Arbeit etwa 12 Mk. für den Mann täglich zu zahlen sind. Das bisher benutzte Brennmaterial kostete 23—24 Mk. per Tonne; man hat die neuen Kessel aber jetzt auf eine Kohle eingerichtet, welche dort zu 8,50 Mk. per Tonne zu haben ist. Schwefelsäure kostet dort etwa 20 Mk. per 100 kg. Man kann fast behaupten, dass alle Auslagen in Anaconda doppelt so hoch sind wie in den östlichen amerikanischen Industriecentren. Die Gesammtkosten für die Raffination stellen sich auf fast 60 Mk. per Tonne raffinirten Kupfers.

Im Ganzen beschäftigt die Anaconda Mining Company, einschliesslich Aufseher, Probirer und Buchführer 120 Mann. Zur Illustration der bei der Neueinrichtung gemachten Arbeitsersparnisse mag folgender Vergleich dienen. Das alte schon vorhandene Gebäude war zu schwach, um alle die neueren Hülfsmittel aufnehmen zu können; das neue dagegen konnte ganz nach Thofehrns Vorschlägen ausgeführt werden. Beide Anlagen liefern dieselbe Menge Kupfer, jede etwa 50 Tonnen. Im alten Gebäude nun sind 50, in neuen dagegen nur 25 Mann beschäftigt. Unter Berücksichtigung des oben angeführten Arbeitslohnes gewiss ein gewaltiger Unterschied!

Die Reinigung des Elektrolyten beschränkt sich darauf, die aus dem Anodenmateriale in Lösung gehenden Verunreinigungen unter einer gewissen Grenze zu halten. Der Berichterstatter beschränkt sich darauf, mitzutheilen, dass das Verfahren ein einfaches ist und ausser Luft nur billige Chemikalien erfordert.

An Silber und Gold liefert die Anaconda Mining Co. monatlich 10886 kg von ersterem und etwa 46 kg von letzterem; das Silber in einer Feinheit von 0,999, das Gold mit 0,950.

Bezüglich der Verarbeitung des Anodenschlammes können wir auf die unten stehenden Angaben von Titus Ulke verweisen. Man arbeitet hier nach demselben Verfahren, welches Ulke als Arbeitsweise der Baltimore Electric Refining Company beschreibt.

Die Stromdichte soll 100 bis 200 Ampère per qm Kathodenfläche betragen.

Das produzirte Kupfer wird für die Drahtwalzwerke eingeschmolzen und in geeignete Barren gegossen.

Der Gesammtplan der vorstehend beschriebenen Anlage ist ohne Zweifel ein vorzüglich angelegter. In der speziellen Durchführung der Elektrolyse jedoch — es sei hier in erster Linie auf die Laugenzirkulation verwiesen — müssen wir die von Thofehrn gewählten Einrichtungen als veraltet bezeichnen (vergl. Borchers, Elektrometallurgie, II. Auflage, 1895).

Die bei der elektrolytischen Raffination von Kupfer fallenden Anodenschlämme haben nach T. Ulke (Engineering and Mining Journal, 1896, Bd. 52, S. 512) folgende Zusammensetzung:

Kupfer	15 bis 30%
Silber	45 bis 50%
Gold	weniger als 1%
Arsen, Antimon, Tellur, Wismuth, Blei	20 bis 25%.

Ulke führt dann weiter aus, dass man da, wo in der Nähe der Kupferraffinerie oder in Verbindung mit derselben eine Bleihütte im Betriebe ist, in der Regel einen der folgenden Wege wähle:

1. Der trockene Schlamm wird ohne weitere Vorbereitung in das Reichbleibad eines Treibofens eingetränkt, um hier auf güldisches Silber abgetrieben zu werden. Nach dieser Methode wird in Lautenthal gearbeitet. Auf den Guggenheim-Werken zu Perth Amboy, N. J., wird der Schlamm vor dieser Behandlung mit verdünnter Säure ausgekocht, wie weiter unten beschrieben werden wird.

2. Der Schlamm wird, wie dies auf den Werken der Pennsylvania Lead Company geschieht, der Beschickung des Raffinirofens zugesetzt, um den durch Verflüchtigung entstehenden Silberverlust der zuerst erwähnten Methode zu vermeiden. Allerdings erhält man nun edelmetallreichere Dörner.

3. Der vielfach mit Kalk brikettirte Schlamm wird unter Zuschlag von Glätte und basischer Schlacke in einem Gebläseofen auf Reichblei verschmolzen, wobei ausser dem letztgenannten Produkte Stein, Speise und eine nicht unbeträchtliche Menge Schlacke erhalten werden. Das Reichblei wird abgetrieben und das erfolgende güldische Silber wird nach bekannten Methoden geschieden. Diese Methode soll in den deutschen Raffinerien zu Oker, Altenau und Hamburg und in einer französischen Raffinerie zu Biache in Anwendung sein.

Gegen alle diese Verfahren muss der Einwand gemacht werden, dass die Gewinnung eines Theiles des in den Schlämmen enthaltenen Kupfers und Silbers nur durch die Verarbeitung grosser Mengen von Nebenprodukten, wie Kupferstein, Speise und Glätte möglich wird. Die grösseren amerikanischen Raffinerien sind daher, um jene Uebelstände zu vermeiden, zu der nassen Scheidung des Anodenschlammes übergegangen, welche sich der Hauptsache nach auf eine Behandlung der letzteren mit verdünnter Schwefelsäure stützt.

So werden die Schlämme der Baltimore Electric Refining Company in einem mit Blei ausgelegten Holzbottiche zwei bis drei Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure auf 4 Theile Wasser) und Luft behandelt, welch' letztere ununterbrochen durch ein Körting'sches Dampfstrahlgebläse in die Mischung eingeblasen wird. Während dieser kurzen Zeit ist thatsächlich alles Arsen und Antimon neben der Hauptmenge der übrigen Verunreinigungen in Lösung gegangen. Nach dem Absetzen des Schlammes wird die klare Lauge abgezogen. Der ausgewaschene und getrocknete Schlamm dagegen, welcher nur noch Bleisulfat, Tellur und eine geringe Menge

von Wismuth und Antimon enthält, wird nun ohne weitere Zuschläge auf dem Herde eines Treibofens eingeschmolzen. Es bildet sich hierbei eine geringe Menge einer bräunlichen Schlacke mit etwa 20 % Blei und weniger als 10 % Antimon. Diese Schlacke wird abgezogen und nach dem Erstarren zerschlagen, um die grösseren der eingeschlossenen Silberkörner daraus zu gewinnen; sie wird dann gelegentlich eingeschmolzenen Bleiabfällen in einem Treibofen zugesetzt. Hier nimmt das Blei das noch in der Schlacke enthaltene Gold und Silber auf und liefert beim Anreichern bis auf etwa 60 % Silber eine so arme Schlacke, dass dieselbe in einem Schachtofen auf bleiische Produkte verschmolzen werden kann.

Die weitere Verarbeitung des wie eben beschrieben aus dem nass gereinigten Anodenschlamme erschmolzenen Metalles besteht nun darin, dass man nach Entfernung der ersten Schlacke Salpeter auf das Metallbad aufgiebt. Die nun entstehende Schlacke ist so reich an Tellur, dass, wenn für letzteren Stoff ein Absatzgebiet vorhanden wäre, die genannte Raffinerie allein etwa 3 kg täglich liefern könnte. Nach dieser Behandlung endlich und nach Entfernung der letzten Schlacke, wird das Silber in Platten gegossen, um dann elektrolytisch von dem Golde geschieden zu werden.

Aus der Lösung, welche bei der Behandlung des Schlammes mit Schwefelsäure fiel, wird das Kupfer mit Eisenabfällen niedergeschlagen, geschmolzen, in Barren gegossen und als unreines Kupfer verkauft.

Von den auch ziemlich spärlichen patentirten Vorschlägen zur Verbesserung der direkten elektrolytischen Kupfergewinnung aus Erzen sei nur Douglas' Verfahren erwähnt. Nach der amerikanischen Patentschrift Nr. 563144 will der Erfinder die Kupfererze zuerst durch bekannte Röstprozesse in Kupfersulfat überführen. In die durch Auslaugen erhaltene Vitriollösung leitet er dann nach Zusatz von Kochsalz schweflige Säure ein, um so das Kupfer als Chlorür zu fällen. Letzteres wird nun nicht wieder gelöst, sondern nach erfolgter Reinigung feucht in einen Behälter gebracht, auf dessen Boden ein zur Kathode bestimmtes Kupferblech eingelegt wird. Die Kathode liegt also ganz in dem Chlorürschlamm eingebettet. Die Anoden werden ebenfalls oben in den Schlamm oder besser in eine als Elektrolyt fungirende Flüssigkeit eingehängt, in deren untersten Schichten das Kupferchlorür suspendirt gehalten wird.

In Figur 152 bezeichnet V ein mit Deckel V^1 versehenes Gefäss, A den Chlorürschlamm, B angesäuertes Wasser. In der Schicht A ruht die Kathode C, ein Kupferblech, in B die Anode D,

welche aus Platin oder anderen chlorbeständigen Stoffen bestehen kann.

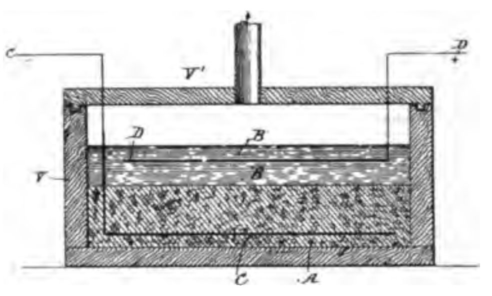


Fig. 152.

Elektrolysirt man mit schwachen Strömen, so scheidet sich das Kupfer dicht und regulinisch aus dem Chlorür ab, während an der Anode Chlor entweicht.

Zink.

Es wurde schon in früheren Berichten betont, dass die Möglichkeit einer elektrolytischen Verarbeitung von Zink führenden Erzen nur bei ärmeren, für den Hüttenbetrieb weniger geeigneten Sorten gegeben sei. Es ist daher begreiflich, dass der Schwerpunkt vieler der neueren Patente in der Auslaugung solcher Erze oder ihrer Röstprodukte liegt.

Ueber einige neuere deutsche Patente von C. Höpfner haben wir nach den früher ertheilten ausländischen Patenten zum Theil schon berichtet (dieses Jahrbuch, Bd. II). Es handelt sich hier um die Ueberführung von Oxyden und Carbonaten in Chlorzink mittelst Chlorcalcium (D. R. P. Nr. 85812 und 86153) oder mittelst schwefliger Säure und Chlorcalcium (D. R. P. Nr. 87398). Wie sich diese Verfahren in der Praxis bewähren, können wir nicht sagen, das dem deutschen Patente Nr. 86543 zu Grunde liegende Verfahren dürfte vollständig aussichtslos sein.

Höpfner (Engl. P. Nr. 8328 von 1895) überträgt sein Auslaugeverfahren mit Kupferchlorid auch auf blendische Bleiglanze. Er hat gefunden, dass eine Kupferchloridlösung mit höchstens 4% Cu bei 60 bis 80° C. vorwiegend nur das Bleisulfid zerlegt. Auch eine Eisenchloridlösung mit 4 bis 10% Fe soll bei derselben Temperatur die gleiche Wirkung haben. Etwa vorhandenes Silber geht mit dem Bleichloride beim Auslaugen der so behandelten Erze in Lösung. Das nicht zerlegte Zinksulfid wird nach anderen bekannten zum Theil patentirten Methoden desselben Erfinders verarbeitet. Auch die Re-

generirung der Kupfer- oder Eisenchlorürlaugen, die sich bei dieser Arbeit bilden, sowie die weitere Verwerthung der geschiedenen Produkte erfolgt ebenfalls nach bekannten Methoden.

Burghardt und Rigg (Engl. P. Nr. 19934 und 22732 von 1895) wollen Zink führende Erze bei so hoher Temperatur rösten, dass etwa sich bildende Sulfate möglichst vollständig wieder zu Oxyden zerfallen, die dann durch Ammoniumcarbonatlösungen ausgelaugt werden. Mit in Lösung gehendes Eisen fällen die Erfinder durch Zinnsäure, die sie nach dem Abfiltriren der gereinigten Lauge durch Digeriren mit Schwefelsäure wieder gebrauchsfähig machen wollen.

Bei der Eisenfällung soll eine Temperatur von etwa 40° aufrecht erhalten werden.

Enthält die Lösung, was meistens der Fall ist, Kupfer, so wird dieses durch Zink, eventuell unter Bildung galvanischer Elemente ausgefällt. Aus dieser nun von Eisen und Kupfer befreiten Lösung fällt man das Zink elektrolytisch bei einer Temperatur von 40° bis 50° auf Zinkkathoden. Die Anoden können aus Zinn, Blei oder anderen in diesen ammoniakalischen Laugen unlöslichen Metallen bestehen.

An den Anoden entwickelt sich Sauerstoff, der, um ihn von mitgeführtem Ammoniak zu reinigen, mit Wasser gewaschen werden muss, bevor man ihn zum Versand komprimiren kann.

Nach Ausfällung des Zinks geht die elektrolysirte Lösung wieder in den Laugereibetrieb zurück.

Um bei allen diesen Arbeiten Verluste an Ammoniumverbindungen möglichst zu verhüten, werden die Lösungen stets mit einer Schicht Paraffinöl bedeckt gehalten.

Siemens & Halske (Engl. P. Nr. 1575 von 1896) lösen oxydische Zinkerze oder Röstprodukte anderer Erze in einer neutralen Aluminiumsulfatlösung, um einen geeigneten Elektrolyten für die Zinkelektrolyse zu erhalten. Das Zinkoxyd haltige Material wird in eine warme Lösung von $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ (10—15%) eingerührt, bis das Zinkoxyd in Lösung gegangen ist. Man elektrolysirt die so erhaltene Flüssigkeit mit einem Strome von etwa 3 Volt E. M. K. unter Benutzung unlöslicher Anoden. An der Anode entwickelt sich Sauerstoff, während das Zink sich an der Kathode abscheidet. Diaphragmen sind nicht erforderlich, da keine auf das an der Kathode abgeschiedene Zink oxydirend oder lösend wirkende Stoffe an der Anode entstehen. Die elektrolysirte Lösung kann wieder zur Auflösung frischen Materiales benutzt werden, da sie nun wieder neutrales Aluminiumsulfat enthält.

Selbstverständlich kann dieses Verfahren auch zum Verzinken (Galvanisiren) von Eisen- und anderen Gegenständen benutzt werden.

Gemischte Erze sollen nach einem englischen Patente, Nr. 17190, 1895, von Lewis und Geistharp in einer heissen Lösung von Eisenchlorid, Salzsäure oder anderen Chloriden mit Chlor behandelt werden, um zunächst Kupfer, Zink und auch einen Theil der übrigen Metalle in Lösung zu bringen. Enthält der Rückstand dann noch Blei, Silber und Gold, so soll er nach dem Auslaugen in bekannter Weise verschmolzen werden, während die Lösung elektrolytisch verarbeitet wird.

Electrical Review und Éclairage Électrique berichten über ein sehr unwahrscheinliches Verfahren von Lyte zur Verarbeitung von Zink und Blei führenden Erzen.

Nachdem wir schon im vorigen Bande dieses Jahrbuches über ein Verfahren von Ashcroft berichtet haben, mag noch kurz hinzugefügt sein, dass dasselbe nach einem neueren Patente dahin abgeändert worden ist, dass mit der Zinkfällung die Verarbeitung von Kupferstein oder Schwarzkupfer vereinigt wird, indem an Stelle der früher vorgeschlagenen Eisenanoden solche aus Kupferstein oder Rohkupfer benutzt werden. Das in Lösung gegangene Kupfer wird elektrolytisch unter gleichzeitiger Gewinnung des zur Laugerei der gerösteten Zinkerze erforderlichen Eisenchlorides niedergeschlagen. Wir halten diese Arbeitsweise auch so noch für aussichtslos, trotz der Nachricht, dass sich für die Verarbeitung blendehaltiger Erze, besonders blendischer Bleiglanze in England eine Gesellschaft, die Sulphide Corporation, Ld. gebildet habe, über welche wir einem Sitzungsberichte folgende Angaben entnehmen.

Als technischen Direktor hat man Herrn Ashcroft engagirt. Unter anderen Namen von technischen und kaufmännischen Leitern werden als Berather der Gesellschaft auch die Herren Prof. Hampe und Oberbergrath Prof. Dr. Schnabel genannt.

Das Eigenthum der Gesellschaft besteht in:

a) Patenten zum Schutze des Ashcroft-Prozesses (diese Patente sind unserer Ansicht nach werthlos. — Red.),

b) Central Broken Hill Silver Mine,

c) einer Versuchsanlage zu Grays in Essex (England), wo die Durchführbarkeit des Verfahrens in fabrikmässigem Maassstabe durch Versuche der Herren Moulton, Stalmann und Swinburne erwiesen sein soll.

Zur Errichtung einer grösseren Anlage hat man einen geeigneten Platz in der Nähe von Newcastle (New South Wales) gewählt. Derselbe liegt am Meere und gestattet die Einrichtung von Werften und anderen direkten Wasser- und Eisenbahn-Verschiffungsanlagen. In Bezug auf die Versorgung der zu errichtenden Werke mit Kohlen, Süsswasser und Salz ist der Platz ebenfalls sehr günstig gelegen. Das Werk wird eine Aufbereitungs-, eine Röstanlage, eine Laugerei und elektrolytischen Betrieb erhalten. Baumaterial und Maschinerie waren s. Z. bestellt. Vorläufig rechnet man auf eine Leistungsfähigkeit von 5000 Tonnen Roherz per Woche. Man erwartete einen Theil der Anlage schon im Juli, den Rest im Oktober d. J. im Betrieb zu sehen.

Die Fällung von Zink und anderen Metallen, deren Oxyde in Alkalilaugen löslich sind, vereinigt Mond mit der Gewinnung von Alkalihydraten und Chlor. Während er in einer Zelle eine Alkalichloridlösung mit Quecksilberkathode elektrolysirt, fällt er eine andere, in welche das in ersterer gebildete Amalgam übergeführt ist, mit einer alkalischen Lösung des betreffenden Metalloxydes. Dem in dieser Zelle als Anode fungirenden Amalgame gegenüber bringt er eine Kathode an, welche aus einem Metallcylinder besteht und in Drehung versetzt werden kann. Zwischen den in bekannter Weise durch eine äussere Leitung verbundenen Elektroden findet eine Elektrolyse statt, indem das Natrium des Amalgames in die Lösung eintritt, während das Zink oder andere in Lösung befindliche Metalle auf der rotirenden Kathode abgeschieden wird. Die hierbei frei werdende elektrische Energie kann natürlich nutzbar gemacht werden; am besten benutzt man sie zur Reduktion des Arbeitsaufwandes bei der Elektrolyse von Alkali-Salzlösungen, wenn man jene Zelle direkt an die mit Quecksilberkathode arbeitende Alkali-Elektrolysirzelle anschliesst.

Das Verfahren der Vernichtung von Wasserstoffionen durch den Sauerstoff gelöster Oxyde oder oxydhaltiger Elektroden hat in zahlreichen Variationen schon seit langer Zeit Eingang in die elektrochemische Praxis gefunden.

Bekanntlich suchen die einen die Ursache für die schwammige Zinkfällung an der Kathode in der Bildung von Hydriden, die anderen in der Oxydbildung. Cowper-Coles (Engl. P. Nr. 2999 von 1895) will augenscheinlich ganz sicher gehen, denn er schlägt vor, dem Elektrolyten Ferrisulfat, also ein Oxydationsmittel, und Zinkstaub, also ein Reduktionsmittel, zuzusetzen.

Nach einer von der Direktion der elektrischen Zinkwerke in Duisburg uns übersandten Probe zu urtheilen, scheint man dort

die schwierige Aufgabe der elektrolytischen Fällung des Zinks aus wässerigen Lösungen in Form von hinreichend dicken und dichten Platten gelöst zu haben.

Die Duisburger Zinkwerke verarbeiteten bekanntlich die Abbrände der stark schwefelhaltigen westfälischen Schwefelkiese.

Das von Herrn Prof. Dieffenbach-Darmstadt ausgearbeitete Verfahren wird streng geheim gehalten. Ohne Zweifel werden die Abbrände einem Laugereiprozesse, vielleicht auch einer vorherigen Röstung unterworfen, und gelingt es, den Zinkgehalt derselben bis auf etwa 0,5 % auszubringen. Aus den gereinigten Laugen gewinnt man gegenwärtig durch Elektrolyse monatlich etwa 90 Tonnen Zink. Nach dem Aeusseren der Metallplatten zu schliessen, muss die Laugenbewegung während der Elektrolyse eine sehr lebhafte gewesen sein.

Dass nicht nur die technischen Schwierigkeiten überwunden sind, sondern dass sich das Verfahren auch in finanzieller Hinsicht bewährt, geht aus dem Umstande hervor, dass für das kommende Jahr eine wesentliche Vergrösserung der Anlage in Aussicht genommen ist. Die Qualität des augenblicklich gelieferten Produktes ist jedenfalls ausreichend, dem „Elektrolyt-Zink“ einen dauernden Platz auf dem Metallmarkte zu sichern.

Cadmium.

Zur Reinigung von Cadmium elektrolysiren Mylius und Fromm (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1896, Bd. 13, S. 157) Cadmiumsulfatlösungen mit Rohcadmiumanoden und Platin- oder Cadmiumblechkathoden. Die Stromdichte betrug 0,5—1 Ampère pro Quadratdecimeter Anodenfläche; von den Anoden wurde das locker anhaftende cadmiumhaltige Blei hin und wieder abgebürstet.

Bei dem an der Kathode sich ablagernden Cadmium hat man weniger eine „Schwammbildung“ zu fürchten, als bei dem Zink, was anscheinend mit der geringeren Oxydationsfähigkeit des Cadmiums im Zusammenhang steht. Immerhin wird aber auch hier die Bildung des schwammförmigen Metalls öfters beobachtet; sie wird durch dieselben Mittel befördert und verhindert, welche für das schwammförmige Zink bekannt sind; um sie ganz zu vermeiden, ist es auch hier nothwendig, die Lösung ein wenig sauer zu erhalten. Wenn man versäumt, im Bade ein kräftiges Rührwerk anzubringen, so macht es Schwierigkeiten, dickere Metallplatten an der Kathode zu erzeugen; die Niederschläge werden sehr leicht rauh von einzelnen hervorragenden Krystallen, wodurch ein Auswechseln

des Kathodenbleches nöthig wird. Die Cadmiumniederschläge lassen sich leicht von den Kathodenblechen ablösen. Wird das Metall zusammengeschmolzen und mit Hülfe des Vakuums in Glaskolben sublimirt, so gewinnt man es in Form flacher Nadeln und silberglänzender sechsseitiger Tafeln, welche häufig zu rauhen Säulen vereinigt sind.

In dem so erhaltenen gereinigten Cadmium konnte auf chemischem Wege keine Verunreinigung nachgewiesen werden. Aus der Empfindlichkeit der bei dem Zink kürzlich eingehend verfolgten Reaktionen zu schliessen, kann man das Cadmium auf dem angegebenen Wege so weit reinigen, dass es wahrscheinlich kaum noch 0,001 % metallische Verunreinigung enthält. Das Cadmium gehört also, wie das Zink, zu denjenigen Metallen, welche man sich leicht im Zustande grosser Reinheit verschaffen kann.

Quecksilber.

Engelhardt und Nettel haben das für die Antimongewinnung bekannte Verfahren der Auslaugung der betreffenden Erze mittelst Alkalisulfidlösungen und Elektrolyse der so erhaltenen Sulfosalzlaugen auch auf Quecksilber- und Arsenverbindungen ausgedehnt und schlagen ausserdem an Stelle von Natriumsulfid Calciumhydrosulfidlaugen als Lösungsmittel vor.

Die während der Elektrolyse neben dem ausfallenden Metalle sich bildende Calciumdisulfidlösung soll durch Behandlung mit Kohlensäure nach folgender Gleichung umgesetzt werden:

$$CaS_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2S + S.$$

Von den hierbei entstehenden Produkten wird das Gemenge von Calciumcarbonat und Schwefel einem verflüchtigenden Rösten unterworfen. Es soll dabei der Schwefel abdestilliren, während sich das Calciumcarbonat in Kalk und Kohlensäure umsetzt. Der Kalk dient mit dem Schwefelwasserstoffe wieder zur Herstellung von Calciumhydrosulfid. Die Endprodukte sind also, da alles Uebrige im Betriebe bleibt, Metall und der mit ihm etwa verbunden gewesene Schwefel.

Wir dürfen uns übrigens nicht verhehlen, dass das Auslaugen von Quecksilber-, Antimon- und Arsenerzen mit Erdalkalisulfidlösungen durchaus nicht so glatt verläuft wie die Laugerei mit Natriumsulfid. Ob ausserdem das verflüchtigende Rösten des Calciumcarbonat-Schwefelgemisches so glatt verläuft wie die Patent- (U. S. A. P. Nr. 568843) und andere Beschreibungen (Eclairage Electrique 1896, 276) vermuthen lassen, muss ebenfalls dahingestellt bleiben; eine

Umsetzung zwischen Schwefel und den Carbonaten so elektropositiver Stoffe wie es die Erdalkalimetalle sind, ist doch selbst bei vorsichtigstem Erhitzen nur schwer zu vermeiden.

Zinn.

Bei den bekannten Schwierigkeiten, Zinn direkt aus Alkalisulfostannatlösungen zu fällen, muss ein Verfahren von Claus und Sutton, auf welches ein englisches Patent (Nr. 297 von 1895) ertheilt worden ist, bezüglich seines praktischen Werthes als recht zweifelhaft erscheinen. Die Erfinder wollen Zinnlegirungen, Weissblech und anderes zinnhaltiges Material dadurch entzinnen, dass sie solche Produkte als Anoden in einer Lösung von Alkalisulfiden oder Zinnsulfostannaten der Elektrolyse unterwerfen. Die Lösung soll auf 1 Theil Na_2SnS_3 etwa 2 Theile Wasser enthalten und dabei ein spezifisches Gewicht von 1,070 haben. (Diese Angaben widersprechen sich: eine Lösung mit 33,3 % Na_2SnS_3 und nur 1,070 spezifisches Gewicht?) Man will bei einer Temperatur von 90 °C. mit einer Stromdichte von 10 Ampère per engl. Quadratfuss (= 100 Ampère per qm) Kathodenfläche arbeiten. Zinn soll an der Kathode ausgeschieden werden, auch Antimon und Arsen werden, wenn sie in der Anodensubstanz vorhanden, hier gefällt, während andere Metalle an der Anode als Sulfide zurückbleiben.

Ist nun das gewonnene Zinn arsen- und antimonhaltig, so soll es als Anode in ein Bad aus verdünnter Salzsäure und Natriumhyposulfit gebracht werden. Während der Elektrolyse wird angeblich nur das Zinn zur Kathode übergeführt, während sich Antimon und Arsen als Sulfide ausscheiden.

Blei.

Nachdem wir schon im vorigen Bande dieses Jahrbuches S. 190 kurz auf einen Apparat von Tommasi hingewiesen haben, mit welchem bei der Metallraffination sehr grosse Vorzüge erzielt werden sollten, können wir uns bezüglich weiterer ausführlich in der Zeitschrift für Elektrochemie (Bd. III, S. 310 u. 341) wiedergegebener Ausführungen desselben Verfassers (Éclairage Électrique 1896, Bd. IX, Hefte 40, 42, 44) ebenso kurz fassen. Tommasi ist in der Beseitigung der Uebelstände bei der elektrolytischen Werkbleientsilberung, mit welcher er sich in der letzten Abhandlung eingehend beschäftigt, praktisch nicht viel weiter gekommen, wie seiner Zeit Keith (vergl. Borchers, Elektrometallurgie, II. Aufl., S. 316 u. ff.). Immerhin ist es anzuerkennen, dass der Verfasser so eingehend über alle Ver-

suchseinzelheiten berichtet hat, so dass man aus der Abhandlung doch manchen Nutzen schöpfen kann.

Chrom.

Ausser den Verfahren von Heibling und von der Société Néo-Métallurgie Marbeau, Chaplet & Co., nach welchen beiden die Herstellung von Chrom- und anderen Legirungen beabsichtigt wird, ist nichts Neues zur Metallurgie des Chromes bekannt geworden, ohne damit sagen zu wollen, dass die beiden eben erwähnten, speziell das letztere Verfahren irgend einen neuen Gedanken enthielten.

Nach Heibling (D. R. P. Nr. 86503), dessen Arbeitsweise wenigstens neu scheint, sollen Mischungen aus oxydischen Erzen der in Betracht kommenden Metalle unter Zuschlag von Kohle in einem praktisch unmöglichen elektrischen Schachtofen so reduzirend verschmolzen werden, dass sich eine Schlacke von Calcium- und Siliciumcarbid bildet.

Die anderen oben genannten Erfinder arbeiten so, dass sie in einem elektrischen Schmelzofen zuerst einen Posten des leichter schmelzbaren Metalles (Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, Mangan, Aluminium u. a.) oder seine mit Kohle gemischten Oxyde schmelzen, dann die mit Kohle gemischten Oxyde der schwer schmelzbaren Metalle (Chrom, Wolfram, Molybdän u. a.) in den Ofen eintragen und endlich durch einen unabhängigen Lichtbogen erhitzen, bis Reduktion und Legirung erfolgt sind. Die Schmelze wird in Barren oder Platten ausgegossen.

In Deutschland liefern die elektrochemischen Werke zu Bitterfeld seit längerer Zeit technisch reines Chrom.

Molybdän.

Ein höchst interessantes Verfahren zur Gewinnung von Molybdän aus Molybdänglanz ist von Guichard angegeben (Comptes Rendus, 1896, Bd. 122, S. 1270). Molybdänsulfid MoS_2 oder Molybdänit, das verbreitetste Molybdänerz, verliert beim Erhitzen in einer Kohlenröhre im elektrischen Ofen mittelst eines Stromes von 900 bis 950 Ampère und 50 bis 55 Volt während 5 Minuten seinen gesammten Schwefel unter Zurücklassung eines Regulus des Metalles, welcher ausser dem im Erze vorhanden gewesenen Eisen nur ca. 7 % Kohlenstoff enthält.

Wolfram.

Aus den Untersuchungen Moissans über Wolfram mögen folgende Notizen hervorgehoben werden: Beim direkten Erhitzen

einer Mischung von 800 g reiner Wolframsäure und 80 g (einer zur völligen Reduktion unzureichenden Menge) Zuckerkohle im elektrischen Ofen bis zum beginnenden Schmelzen des reduzirten Metalles, nämlich während 10 Minuten mit einem Strome von 900 Ampère und 50 Volt, erhielt er das Metall in porösem Zustande frei von Kohlenstoff und fast chemisch rein. Wird die Erhitzung länger fortgesetzt, so schmilzt es und nimmt aus den Wandungen des Kohlentiegels Kohlenstoff auf unter Bildung eines Carbids. — Das poröse, kohlenstofffreie Metall lässt sich feilen, schmieden und durch Hämmern schweissen; sein spez. Gewicht beträgt 18,7; es ritzt Glas nicht und ist ohne Wirkung auf die Magnetnadel. Sein Schmelzpunkt liegt höher als der des Molybdäns und des Chroms. Das Metall bildet mit Silicium und Bor in der Hitze des elektrischen Ofens krystallisirte Verbindungen von grosser Härte; gegen Stickstoff und Phosphor ist es bei Rothgluth indifferent. Von feuchter Luft wird es nicht verändert, von kohlensäurehaltigem Wasser aber langsam oxydirt. Von Schwefel-, Salz- und Flusssäure wird es kaum angegriffen, von einem Gemenge der letzteren mit Salpetersäure dagegen rasch gelöst. Wenn das Metall in Berührung mit Kohlenstoff erhitzt wird, nimmt es von demselben unter Erhärten auf; diese Umwandlung in ein Carbid ist vollständig, wenn das Metall oder Wolframsäure in Gegenwart von überschüssigem Kohlenstoff im elektrischen Ofen erhitzt wird. Das erhaltene graue, sehr harte, mit Leichtigkeit Korund ritzende Carbid von der Zusammensetzung CWo_2 und dem spez. Gewicht 16,06 bei 18° löst in geschmolzenem Zustande noch mehr Kohlenstoff auf, scheidet ihn aber beim Erkalten als Graphit wieder ab. Es wird nur von kochender Salpetersäure leicht gelöst; von Oxydationsmitteln wird es ebenso wie das Metall in der Hitze leicht oxydirt.

Defacqx (Comptes Redus, 1896, Bd. 123, S. 1288) reduzirte dann im Anschluss an die Moissan'schen Versuche, Wolframit durch Erhitzen eines gepulverten Gemenges des Erzes mit 14 % seines Gewichtes an Zuckerkohle im elektrischen Ofen. Das benutzte böhmische Mineral enthielt durchschnittlich ungefähr 72 % WoO_3, 1,8 % SiO_2, 8 % FeO, 16 % MnO und 2 % CaO. Die Erhitzung geschah mittelst eines Stromes von 950 bis 1000 Ampère und 50 bis 60 Volt, und ergab nach 8 Minuten ein schwammiges, kohlenstofffreies Metall mit nur mehr 0,5 % Mangan und 5 % Eisen, nach 12 Minuten aber einen geschmolzenen Regulus, der kein Mangan und Calcium, und nur ungefähr 0,5 % Silicium, 2,2 % Eisen und 5,1 % Kohlenstoff enthielt. Die Analyse der vom Metall leicht zu trennenden Schlacke ergab

dafür ungefähr 10,75 % WoO_3, 1,25 % SiO_2, 4,20 % Fe_2O_3 und 87,95 % CaO. Die Reduktion der Erze im elektrischen Ofen kann also direkt zu Metallen von genügender technischer Reinheit führen.

Uran.

Zur Gewinnung des reinen Metalles empfiehlt Moissan (Comptes Rendus, 1896, Bd. 122, S. 1088) als Ausgangsprodukt das durch Ueberleiten von Uranchloriddampf über Kochsalz bei Rothgluth erhältliche, beständige, krystallisirte, bei ca. 390° schmelzende apfelgrüne Doppelsalz $UCl_4 \cdot 2NaCl$. Aus demselben lässt sich das Uran durch Erhitzen des Salzes mit Natrium oder gepulvertem Magnesium, und ferner in krystallinischem Zustande durch Elektrolyse des geschmolzenen Salzes unter Anwendung von Kohleelektroden mit einem Strome von 8 bis 10 Volt und 50 Ampère, zweckmässig in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoff, erhalten. Ferner liefert Erhitzen von 500 g eines Gemenges des reinen grünen Oxyds U_3O_8 mit 8 % seines Gewichts fein gepulverter Zuckerkohle in einer einseitig geschlossenen Kohlenröhre im elektrischen Ofen während 7 bis 8 Minuten mittelst eines Stromes von 45 Volt und 800 Ampère einen fast kohlenstofffreien Metallregulus von ca. 350 g. Bei längerer Dauer des Erhitzens wird das Metall carburirt und schliesslich ganz in das Carbid übergeführt. Bei allen Darstellungsweisen des Metalls ist wegen seiner grossen Affinität zum Stickstoff dessen Anwesenheit möglichst auszuschliessen. Das reine Metall ist absolut weiss; eine gelbliche Färbung lässt auf eine Verunreinigung mit dem gelben Nitrid schliessen. In seinen Eigenschaften steht es dem Eisen sehr nahe und lässt sich wie dieses schmieden, feilen, poliren, härten, carburiren. Eisenfrei ist es ohne Wirkung auf die Magnetnadel; im elektrischen Ofen verflüchtigt es sich viel leichter als Eisen; es ritzt Glas nicht. In fein vertheiltem Zustande zersetzt das Metall Wasser langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 100°. Beim Erhitzen verbindet es sich mit den Halogenen zu flüchtigen Haloïden, ferner mit Sauerstoff, Schwefel, Selen und besonders leicht mit Stickstoff unter Bildung der betreffenden Verbindungen.

Mangan.

Auf die von verschiedenen technischen Zeitschriften ohne Kommentar verbreitete Mittheilung Moissans, dass die Reduktion der Manganoxyde bisher ein äusserst schwieriger und langwieriger Prozess gewesen, ihm aber gelungen sei, wollen wir nicht näher eingehen, da wir nur über die Neuerungen aus dem Jahre 1896

zu berichten haben; die Entdeckungen aus früheren Dekaden dieses Jahrhunderts aber, auch wenn sie jetzt hier und da noch einmal auftauchen, als bekannt voraussetzen.

Nickel.

Auf unsern vorigjährigen Bericht hin (vergl. dieses Jahrbuch Bd. II, S. 182) ging uns aus einem deutschen Werke, Firma Gustav Menne & Co. in Siegen, eine Probe Elektrolyt-Nickel zu. Das Siegener Nickel, welches nach Mittheilung des Herrn Menne aus einem Kupfer-Nickelsteine mit 40 % Cu und 30 % Ni durch Laugerei und Elektrolyse unter fortwährender Wiedergewinnung des Lösungsmittels und unter Vermeidung von Abwässern (also doch wohl nach Höpfner) erhalten wurde, ist wesentlich spröder, wie das amerikanische Produkt und verdankt diese Eigenschaft in erster Linie wahrscheinlich einem Bleigehalte, der in vorliegenden Proben etwa 0,12 % beträgt. Wenn wir auch nicht bezweifeln, dass nach dem auf dem Menne'schen Werke ausgeführten Höpfner'schen Verfahren ein reineres Nickel erhalten werden kann, so müssen wir doch zugestehen, dass von dem thatsächlich gelieferten Nickel das amerikanische in jeder Beziehung noch den Vorzug verdient.

Immerhin steht auch das amerikanische Metall dem aus neukaledonischen Erzen auf deutschen Werken erschmolzenem Nickel noch wesentlich nach. Letzteres zeigt einen Reingehalt von mindestens 99,2 % Ni und kommt auch leicht bis auf 99,5 % Ni. So lange aber das elektrolytische Verfahren nicht die Herstellung eines wesentlich reineren Metalles zu mässigeren Preisen wie beim alten Verfahren ermöglicht, hat dieses nichts zu befürchten, wenigstens nicht in Bezug auf unsere kupferfreien neukaledonischen Erze, die auch auf dem Siegener Werke verwendet und mit Kupferkies bezw. Schwarzkupfer (!) zusammengeschmolzen werden.

Dass sich die kanadischen Erze, die auf trockenem Wege überhaupt nicht kupferfrei zu machen sind, auf elektrolytischem Wege billig genug raffiniren lassen, scheint nach den aus den Vereinigten Staaten kommenden Nachrichten erwiesen; das fertige Metall stellt sich aber keinesfalls billiger, wie das aus neukaledonischen Erzen nach altem Verfahren fabrizirte. — Die Elektrolyse wird nur dann einen dauernden und durchschlagenden Erfolg verzeichnen können, wenn es ihr gelingt, ein Produkt zu erzielen, das reiner wie die bisherigen besten Marken und wenn möglich so homogen ist, dass es sich direkt verwalzen lässt.

Ohne Zweifel ist aber für das jetzt auf den Markt gebrachte Elektrolyt-Nickel schon eine lebhafte Nachfrage, so dass die Balbach

Smelting and Refining Company zu Newark, New-Jersey (U. S. A.), ihre Produktion leicht absetzt. Allerdings ist die Produktion dieser Gesellschaft noch keine sehr grosse, sie beläuft sich auf etwa 500 kg täglich; doch kann sie auch mit Rücksicht auf den Werth des Metalles nicht mehr gering angeschlagen werden. Man verarbeitet hier Rohnickel der Orford Copper Company von folgender Zusammensetzung:

Nickel	95 %
Kupfer	0,55 %
Eisen	0,75 %
Kieselsäure	0,25 %
Kohlenstoff	0,45 %
Schwefel[1]	3,00 %

Ein Irrthum aus unseren früheren Berichten muss hier beseitigt werden: Wir hatten bisher stets die Orford Copper Company als amerikanische Nickelfabrik bezeichnet. Thatsächlich ist diese nur die Lieferantin Rohnickels, welches von der Balbach Smelting and Refining Company elektrolytisch raffinirt wird. Letztere Gesellschaft war bislang thatsächlich die einzige Fabrikantin von Elektrolyt-Nickel in Amerika.

Eine neue grosse Versuchsanlage wird jetzt von der Canadian Copper Company zu Cleveland, Ohio, erbaut. Hier soll ein gebessemerter Nickel-Konzentrationsstein verarbeitet werden. Derselbe enthält:

Kupfer	43,4 %
Nickel	40,0 %
Eisen	0,3 %
Schwefel	13,8 %
Silber	0,0218 %
Gold	0,0003 bis 0,0006 %
Platin	0,00155 %.

Deutsche Patente.

Dupré, Goldlaugerei. Nr. 85 570.

C. Hoepfner, Zinklaugerei. Nr. 85 812.

Hornig, Elektrolyse. Nr. 85 813.

Atkins, Goldlösungsmittel. Nr. 86 098.

Crawford, Cyanidlaugerei f. Edelmetalle. Nr. 86 075.

C. Hoepfner, Zinklaugerei. Nr. 86 153.

C. Hoepfner, Verarbeitung von Schwefelmetallen, besonders Schwefelzink. Nr. 86 543.

International Chemical Reduction Co., Fällung von Edelmetallen. Nr. 87 005.

C. Hoepfner, Herstellung von Lösungen der Chloride der Schwermetalle aus gerösteten Erzen mittelst schwefliger Säure. Nr. 87 398.

Pfleger, Verfahren zum Ausfällen von Gold und Silber aus Cyanidlösungen. Nr. 87 787.

Goerlich & Wichmann, Verfahren zur Ausziehung goldhaltiger Erze durch Cyanidlösungen. Nr. 88 201.

1) Zur Erleichterung des Giessens absichtlich zugesetzt.

Siemens & Halske, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. Nr. 88 202.

Fry, Schmelzverfahren für zinkhaltige Bleierze. Nr. 88 272.

Mond, Verfahren zur Abscheidung von Metallen, insbesondere von Zink aus ihren Lösungen in Alkalien. Nr. 88 443.

Netto, Gold und Silber aus Cyanidlösungen. Nr. 88 957.

The Elektrometallurgical Co., Chromlegirungen. Nr. 89 348.

Body, Verarbeitung geschwefelter Erze. Nr. 89 779.

Hood, Metallextraktion. Nr. 89 818.

Aktiengesellschaft Norddeutsche Affinerie, Verfahren zur Gewinnung von völlig reinem Gold auf elektrolytischem Wege. Nr. 90 276.

Aktiengesellschaft Norddeutsche Affinerie, Verfahren zur Gewinnung von reinem Gold auf elektrolytischem Wege. Nr. 90 511.

Berg, Aluminiumlegirung. Nr. 90 723.

Amerikanische Patente.

Peletan & Clerici, Gold. Nr. 553 816.

Frölich, Edelmetalle. Nr. 556 092.

Encke & Frölich, Zink. Nr. 558052.

Lorenz, Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Zink und Blei. Nr. 559 729.

Rawson, elektrolytischer Apparat. Nr. 560 931.

Schwahn, Aluminium. Nr. 562 785.

Douglas, Kupfer aus Erzen. Nr. 563 143.

Keck, Edelmetalle. Nr. 566 986.

Peletan & Clerici, Gold und Silber. Nr. 567 503 und 568 099.

Wallace, Chrom- und Eisenlegirungen. Nr. 567 759.

Cassel, Gold. Nr. 568 427.

Cassel, Goldextraktion. Nr. 568 741.

Andreoli, Gold und Silber. Nr. 568 724.

Engelhardt & Nettel, Verarbeitung sulfidischer Erze. Nr. 568 843.

C. M. Hall, Legirungen. Nr. 570 014.

May, elektrolytischer Fällapparat. Nr. 570 133.

Forsyth & Fletcher, Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Metallbarren. Nr. 570 125.

Jordis, elektrolytisches Fällungsverfahren. Nr. 570 554.

Georges, genannt Street, Legirungen. Nr. 572 092.

W. L. & C. Brown, Amalgamator. Nr. 572 353.

Netto, Fällung von Edelmetallen aus Cyanidlösungen. Nr. 573 233.

Englische Patente.

Roman, Aluminiumverbindungen. Nr. 17 250 von 1895.

Hoepfner, elektrolytische Prozesse und Apparate. Nr. 17 745 von 1895.

May, Gold und Silber. Nr. 18 116 von 1895.

Burghardt & Rigg, Zink, Kupfer und Sauerstoff. Nr. 19 934 u. 22 732 v. 1895.

Cobeldick, Behandlung von Gold- und Silbererz-Rückständen. Nr. 16 303 von 1895.

Parker & Bullmann, Verarbeitung sulfidischer Zinkerze. Nr. 23 543 v. 1895.

Maxim, Gold aus Erzen. Nr. 22 812 v. 1895.

Burghardt & Rigg, Kupfer aus Erzen. Nr. 9388 von 1896.

Clarke, Apparat zur Gold- und Silber-Amalgamation. Nr. 22 715 v. 1896.

Ashcroft, Behandlung von Erzen u. and. metallführend. Produkten. Nr. 14 783 von 1895.

Heathfield & Rawson, elektrolytische Fällung von Zink. Nr. 23 097 v. 1895.

Mond, Apparat zur Behandlung von Nickelerzen mit Kohlenoxyd. Nr. 13 665 von 1895.

Fisher & Penny, Apparat zur Metallextraktion. Nr. 19 883 von 1896.

Blackmore, Verarbeitung antimon- und arsenhaltiger Erze und Hüttenpro-

dukte, welche Gold, Silber oder Platin enthalten. Nr. 549 v. 1896.

Placet, Metalle. Nr. 202 von 1896.

Graham, Metallfällung. Nr. 986 v. 1896.

Lewis & Geistharp, Extraktion von Gold und anderen Metallen aus Erzen, Aufbereitungs- und Amalgamationsrückstände. Nr. 23 052 von 1895.

Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft Neuhausen, Herstellung von granulirtem Aluminium und Magnesium. Nr. 15 959 von 1895.

James, Edelmetalle. Nr. 15 656 v. 1895.

Pfleger, elektrolytische Fällung von Gold und Silber aus Cyanidlösungen. Nr. 16 736 und 16 737 von 1895.

Jones, goldhalt. Antimonerze. Nr. 10097 von 1896.

Ashcroft, Verarbeitung zinkhaltiger Erze und Hüttenprodukte. Nr. 13 534 v. 1895.

Parnacott, Legirungen. Nr. 23950 v. 1896.

Partin, Aluminiumlegirungen. Nr. 21 575 von 1895.

Cothias, Legirungen. Nr. 14 479 v. 1896.

Andreoli & Andreoli, elektrolytische Herstellung von Amalgamen und deren Verwendung. Nr. 15 024 v. 1895.

James, Verarbeitung von Kupfererzen. Nr. 14 957 und 15 159 von 1896.

Howard, Entsilberung v. Blei. Nr. 15 542 von 1896.

Andreoli, Gold- und Silberfällung. Nr. 16 557 von 1895.

Mac Arthur, Edelmetalle aus Lösungen. Nr. 16 634 von 1895.

Heibling, Ferromangan, Ferrochrom, Ferroaluminium, Ferronickel und andere Eisenlegirungen. Nr. 18 487 von 1895.

Mills, Metallfluoride. Nr. 20 377 v. 1895.

Woolford, Edelmetalle. Nr. 12 129 von 1896.

Lewis & Geistharp, Kupfer, Zink, Blei, Silber, Gold und Chlor. Nr. 17 190 von 1895.

Roman, Aluminiumlegirungen. Nr. 21 186 von 1895.

Elmore, Metallfällung. Nr. 21 283 von 1895.

Smith & Deakin, Metallfällung. Nr. 5274 von 1896.

Butler, Gold. Nr. 15 356 von 1895.

Claus & Sutton, Zinn aus Legirungen und anderen Mischungen. Nr. 297 von 1895.

Hinman, Gold. Nr. 16 920 von 1895.

Diehl, Metallmischungen und Legirungen für elektro-chemische Zersetzungen. Nr. 2804 von 1895.

Cowper-Coles, Zink aus Erzen und Verzinken. Nr. 2999 von 1895.

Angel, Blei, Silber und Gold aus blendischen Bleiglanzen. Nr. 801 v. 1895.

Hoepfner, Zinkchlorid. Nr. 5662 v. 1895.

La Société Néo Metallurgie Marbeau, Chaplet & Co., Legirungen der widerstandsfähigeren Metalle mit leichtflüssigen Metallen. Nr. 7847 v. 1895.

Peletan & Clerici, Edelmetalle. Nr. 24 803 von 1895.

Mactear, Edelmetalle. Nr. 4004 v. 1895.

Siemens & Halske, Zink. Nr. 1575 von 1896.

Hoepfner, Chlorzink. Nr. 7560 v. 1895.

Christmas, Verarbeitung goldführender Antimonerze. Nr. 10 399 v. 1895.

Jordis, elektrolytische Metallfällung. Nr. 11 298 von 1895.

Hoepfner, Verarbeitung von Zink-, Blei-, Silber-, Kobalt- und Nickelerzen. Nr. 5328 und 5449 von 1895.

Schmidt, Gold und Silber. Nr. 8376 v. 1895.

Fry, David & le Doux, Gewinnung von Blei, Silber, Gold und anderen Metallen aus zinkischen Bleiglanzen. Nr. 12 452 von 1895.

Mait, Gold. Nr. 6242 von 1896.

Mond, Reduktion von Metalloxyden durch Alkaliamalgame. Nr. 12 018 v. 1895.

Crawford, Edelmetalle. Nr. 15 536 und 15 537 von 1895.

Companie générale. l'aluminium, Verarbeitung aluminiumhaltiger Mineralien. Nr. 8072 von 1896.

B. Untersuchungen und Vorschläge allgemeineren Charakters.

Um bei hohen Stromdichten dichte Metallniederschläge zu erhalten, bringt Graham (Engl. P. Nr. 986 von 1896) ein gewiss beachtenswerthes, aber nicht mehr neues Mittel in Vorschlag, auf welches schon vor drei Jahren von Thofehrn hingewiesen worden ist (vergl. Zeitschr. f. Elktrochemie **1.** 67). Der Elektrolyt soll nämlich in kräftigem Strahle gegen die Kathode fliessen.

Wenn z. B. eine gesättigte, mit etwa 0,5 % Schwefelsäure angesäuerte Kupfersulfatlösung mit einem Gefälle von 300 bis 450 mm aus einem 20 mm weiten Rohre gegen eine von der Rohrmündung etwa 30 mm entfernte Kupferblechkathode strömt, so wird hier der Niederschlag auf einer Fläche von 120 bis 130 mm Durchmesser wie polirt erscheinen. Ausserhalb dieser Strahlfläche dagegen scheidet sich das Kupfer in lockerem Zustande ab. Die Stromdichte betrug 300 Ampère per qm. Bei grösseren Kathodenflächen muss man also mehrere Strahlen gegen die Kathode richten, und um alle Unebenheiten zu vermeiden, muss man ausserdem der Kathode eine mässig langsame Hin- und Herbewegung ertheilen.

Der Erfinder empfiehlt ferner, die Anodenfläche möglichst gross zu machen. Die als Anoden fungirenden Rohkupferplatten sollen zu diesem Zwecke in Treppenrost-, Jalousieform oder gewellt gegossen werden.

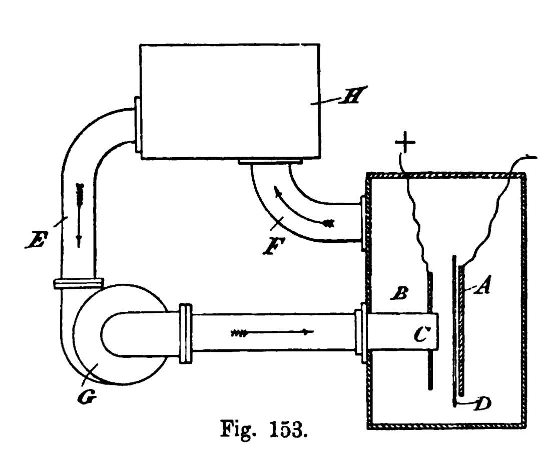


Fig. 153.

Um ferner die beim Arbeiten mit dichten Strömen leicht auftretende Knollenbildung an den Rändern des Kathodenbleches zu verhüten, soll zwischen Anode und Kathode ein Rahmen aus nichtleitendem Materiale so gehängt werden, dass die Hauptniederschlagsfläche der Kathode frei bleibt, während der Rand derseben durch den Rahmen geschützt und noch überragt wird. Die Anordnung der Apparate geht aus Fig. 153 hervor; hier bezeichnen: *A* die Kathode, *B* die Anode, *C* das Strahlrohr, das durch eine Pumpe *G* und die Rohre *E* und *F* mit einem hoch gestellten Behälter *H* verbunden ist.

Fielding und Walker (U. S. A. P. Nr. 566 673) isoliren die in einem Elektrolysirbottich behufs Metallraffination in Serienschaltung aufgestellten Elektroden durch Kugeln aus elastischem nichtleitendem Materiale. Je vier dieser Kugeln hängen an einer Schnur, welche so über die Elektrode gehängt wird, dass je zwei der Kugeln an den entgegengesetzten Plattenflächen hängen.

Cowper-Coles (Engl. P. Nr. 4154 von 1895) wählt eine ziemlich unpraktische Art der Anordnung der Leitungen und Elektroden, um Anoden und Kathoden so nahe wie möglich zusammen zu bringen. Die Anoden werden an][-förmigen Traversen in üblicher Weise auf die auf den Badrändern liegenden Stromzuleitungen aufgehängt. Auf diese Traversen sind nun Holzleisten gelegt, auf diese wieder die negativen Leitungen und auf diese hängt man endlich T-förmige Halter, an deren unteren Enden die Kathoden befestigt sind.

Auch den Metallfällapparat von W. de Courcy May (U. S. A. P. Nr. 570 133) müssen wir als höchst unpraktisch bezeichnen.

Auf ein elektrolytisches Verfahren, bei dem es allerdings in erster Linie auf Zink abgesehen zu sein scheint, hat C. Höpfner ein englisches Patent erhalten, das eine grosse Zahl elektrolytischer Prozesse deckt (Engl. P. Nr. 17 745 von 1895). In erster Linie wird dahin gestrebt, durch Anwendung löslicher metallischer Anoden den Energieverbrauch in den Fällapparaten möglichst zu reduziren. Es soll aber bei der Ausführung dieses Verfahrens gleichzeitig dafür gesorgt werden, dass die an der Anode in Lösung gehenden Metalle den Bereich der Kathode nicht erreichen, sondern in einer den Betrieb nicht störenden Weise gefällt werden, bevor sie sich in der Anodenlauge zu sehr angereichert haben. Diese Fällung, obwohl sie in der Anodenzelle selbst geschehen kann, soll am besten ausserhalb der Elektrolysirgefässe vorgenommen werden, und zwar gleich mit Rücksicht darauf, dass das Fällprodukt durch möglichst einfache Reduktionsprozesse wieder in den metallischen Zustand zurückgeführt werden kann.

Das an der Anode in Lösung zu bringende Metall ist für den Zweck der vorliegenden Erfindung verschieden von dem an der Kathode zu fällenden Metalle. Für den Fall der Zinkfällung giebt der Erfinder den Bleianoden den Vorzug, ohne sich aber auf reines metallisches Blei zu beschränken; auch Bleiglanz und silberhaltiges Werkblei sind verwendbar, welche Produkte sowohl in Form von Platten und Barren, als auch in granulirtem Zustande in Gebrauch genommen werden können.

In der Umgebung der zweckmässig in drehender oder oscillirender Bewegung zu erhaltenden Anoden befinden sich erwärmte Lösungen von Säuren oder Salzen, in denen Blei oder Bleisalze löslich sind. Auch für eine ausreichende Bewegung der Laugen ist Sorge zu tragen.

Zur Ausfällung des in Lösung gebrachten Bleies werden, wenn es sich z. B. um die Zinkgewinnung handelt, folgende Stoffe zur Auswahl gestellt: Sulphate, Chromate, Sulfite, Karbonate, Silikate, Chlorid, Sulfid oder Oxyd des Zinks. Durch gleichzeitige Anwendung von Zinkoxyd und Kohlensäure soll aus der Bleilösung auch Bleiweiss erhalten werden können. Statt der eben genannten Zinksalze sind auch die entsprechenden Alkali- und Erdalkaliverbindungen, ihre Hydroxyde, auch Ammoniak, Schwefelwasserstoff und dergl. verwendbar.

Diejenigen der gefällten Bleiverbindungen, welche nicht als Farben zur Glasfabrikation oder zu anderen Zwecken direkt verkäuflich sind, werden nach bekannten Methoden zu metallischem Blei reduzirt, welches dann wieder zur Herstellung von Anoden dient.

Bei der Verwendung dieser, wie Höpfner sagt, Energie sparenden Anoden, welche auch durch solche aus Silber, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Eisen u. s. w. ersetzt werden können, soll auch die Fällung von anderen Metallen, wie Nickel, Mangan, Chrom, Alkalien oder deren Amalgamen wesentlich erleichtert werden. Indem man die Ausscheidung der letzteren bei Gegenwart von Wasser vornimmt, werden statt der freien Metalle ihre Hydroxyde erhalten. Der hierbei entwickelte Wasserstoff wieder soll zur Reduktion von Blei- oder anderen Metallverbindungen Verwendung finden. Natürlich kann diese Reduktion gleich in dem Kathodenraume vorgenommen werden, wenn man hier das betreffende Oxyd, Sulfid und dergl. gelöst oder suspendirt erhält. Selbstverständlich ist hier auch die Möglichkeit einer Reduktion organischer Sauerstoffverbindungen, z. B. der Nitroverbindungen nicht ausgeschlossen.

Auch auf elektrolytische Metallgewinnungsmethoden bei Verwendung geschmolzener Elektrolyte soll dies Verfahren ausgedehnt werden. Zur Natriumgewinnung aus geschmolzenem Kochsalz z. B. werden Anoden aus geschmolzenem Blei am Boden eines geeigneten Schmelzgefässes gehalten. Zwischen dem an der Anode entstehenden Chloride und der Kathode soll stets eine Schicht geschmolzenes Kochsalz gehalten werden.

Als neue Methode der Trennung von Metallen mittelst löslichen Anoden bezeichnet R. Pauli in der Elektrochemischen Zeit-

schrift (Bd. III S. 180) einige nicht zum ersten Male erdachte Vorschläge in dieser Richtung.

C. Metallbearbeitung.

1. Galvanoplastik.

a) Herstellung von Blech, Band, Draht und Metallstäben.

Von den wenigen auf diesem Gebiete zu verzeichnenden Neuerungen, welche ausschliesslich durch die diesjährige Patentlitteratur bekannt geworden sind, können wir uns auf die folgenden beschränken:

Nach einem Vorschlage von Cowper-Coles (Engl. P. Nr. 2998 von 1895) schlägt man zur Herstellung von Blechen, Band und Draht beliebiger Länge das gewünschte Metall auf einem endlosen Kupferbande von geeigneter Form nieder, indem man dasselbe so langsam

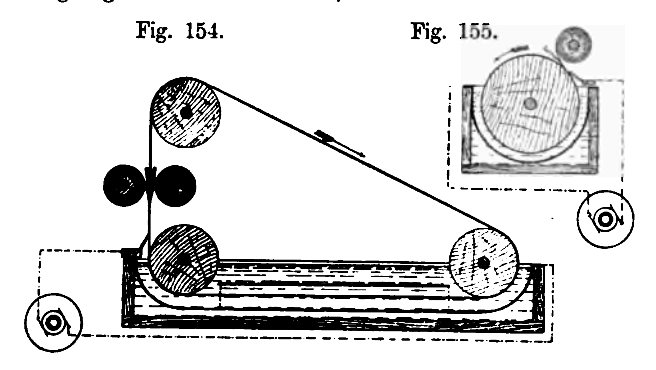


Fig. 154. Fig. 155.

durch das Elektrolysirgefäss zieht, dass der Niederschlag beim Verlassen des Bades die gewünschte Dicke besitzt, er wird dann ausserhalb des Bades von seiner Unterlage abgestochen und auf einen Haspel aufgerollt. Der Apparat ist aus den beigefügten Fig. 154 und 155 wohl ohne weitere Erklärung verständlich.

Ein anderer Vorschlag desselben Erfinders (Engl. P. Nr. 20075 von 1895) geht dahin, die betr. Metalle auf Kathoden niederzuschlagen, von denen sie sich leicht wieder ablösen lassen. Als geeignetes Kathodenmaterial für diesen Zweck hat er Aluminium und Legirungen mit hohen, 5 % Al übersteigenden Aluminium-Gehalten erkannt. Der Niederschlag, z. B. Blattgold (aus Cyanidlösungen) sollte noch feucht entfernt werden. Ist er aber zufällig angetrocknet, so kann man ihn durch Eintauchen in schwach alkalisches oder saures Wasser wieder lockern.

Ein für die Band- und Stabfabrikation bestimmter Apparat von Forsyth und Fletcher (U. S. A. P. Nr. 570125 vom 27. Oktober 1896) ist in den Figuren 156 bis 158 dargestellt:

Ein an beiden Enden geschlossener schmiedeeiserner Cylinder *F* ist an den Enden mit einer Isolirschicht *B*, auf dem Mantel mit einer leicht zu bearbeitenden Metallschicht *G* überzogen. In letztere schneidet man ein Gewinde von trapezförmigem Querschnitt so ein, dass die Basis des Trapezes unten liegt und zieht nun in dieses Gewinde Streifen *K* aus einem isolirenden Materiale, z. B. Gummi, ein. Hängt man diese Trommel als Kathode in ein elektrolytisches Metall-

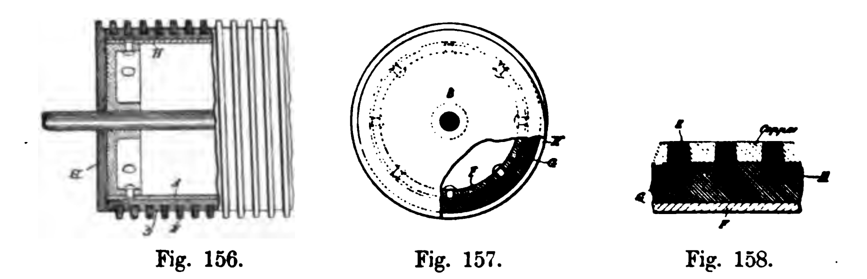


Fig. 156. Fig. 157. Fig. 158.

fällgefäss ein und ertheilt ersterer eine drehende Bewegung, so lagert sich zwischen den Gummispiralen das Metall in der in Fig. 158 dargestellten Weise oder bei frühzeitiger Unterbrechung des Betriebes auch als dünneres Band. Die Metallspiralen werden abgewickelt und im ersteren Falle zu Draht ausgewalzt.

Ein Verfahren von Hall und Thornton (D. R. P. Nr. 87845 vom 30. August 1895) bezweckt das Zuspitzen oder Schärfen von Metallgegenständen. Bekanntlich leiden die Eigenschaften mancher Metalle bezw. Metalllegirungen dadurch, dass sie zum Zwecke ihrer Formveränderung abgeschliffen, abgedreht, gehämmert oder gewalzt werden müssen. Unvermeidliche Erhitzung der betr. Gegenstände an der bearbeiteten Fläche kann z. B. den Härtegrad von Stahlgegenständen verändern. Dieses zu vermeiden ist in einzelnen Fabriken schon der Schleifstein durch ein Elektrolysirbad ersetzt, in welchem die zu bearbeitenden Gegenstände als Anoden fungiren, um so elektrolytisch auf die gewünschte Stärke reduzirt zu werden. Bei dem vorliegenden Verfahren handelt es sich um die Bearbeitung von Gegenständen von gleichmässig oder ungleichmässig abnehmenden Dimensionen. Man erreicht die gewünschte Materialabnahme durch Heben und Senken des Flüssigkeitsspiegels des Elektrolyten oder durch entsprechendes Eintauchen und Wiederheben der zu bearbeitenden Gegenstände, von denen folgende genannt sind: Ahlen, Nadeln aller Art, Instrumente für chirurgische Zwecke, Angelgeräthe, Schirmrippen, Rappire, Dolche, Schwerter, Bajonette, Kötzerspindeln, Drahtspeichen für Fahrräder, Gabeln u. s. w. Die Patentschrift erörtert nun eine

Reihe verschiedener Apparate zur Ausführung dieses Verfahrens, welche auch in der Zeitschrift für Elektrochemie 3. 131 eingehend beschrieben und illustrirt sind.

b) Herstellung von Metallhohlkörpern.

Ein recht brauchbarer Apparat ist von Elmore (Engl. P. Nr. 21283 von 1895) konstruirt.

In einem Bottich *A* lagert man einen rotirenden Kern *B*. Die Anoden *C* werden in möglichster Nähe des letzteren angebracht. Weite Rohrleitungen *D* versorgen die Elektrolysirbehälter mit einem, den Elektrolyten enthaltenden, kräftigen Flüssigkeitsstrome, der so

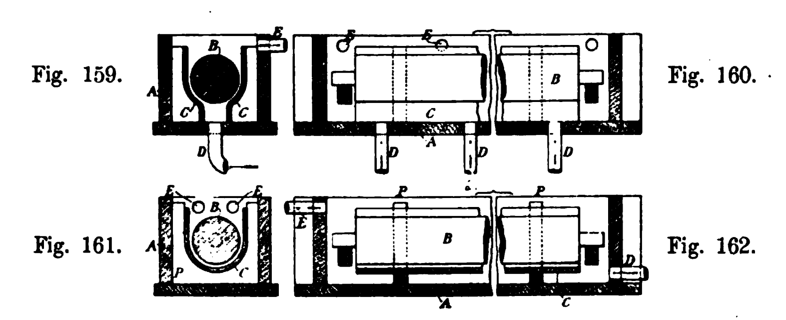


Fig. 159. Fig. 160. Fig. 161. Fig. 162.

geführt wird, dass er den zwischen Kern und Anoden frei gebliebenen engen Raum während der Elektrolyse mit grosser Geschwindigkeit durchströmt. Es sind zu diesem Zwecke Querwände *P* in den Behälter eingesetzt. Durch Rohrleitungen *E* lässt man die Flüssigkeit wieder abfliessen.

Bei dieser lebhaften Flüssigkeitsströmung kann man mit sehr hohen Stromdichten arbeiten, ohne die Dichte des Niederschlages ungünstig zu beeinflussen.

Die sonstige Ausrüstung der Elektrolysirbehälter, bestehend in Glättungsvorrichtungen und deren Zubehör, bleibt dieselbe, wie beim alten „Elmore-" Apparate.

Zipernowsky's Verfahren zur Herstellung nahtloser Rotationskörper (D. R. P. Nr. 85713) bezweckt die Fabrikation von Rohren und anders profilirten Hohlkörpern, welche mit der Dichtigkeit und chemischen Widerstandsfähigkeit des Kupfers und anderer Metalle die Festigkeit des Stahles vereinigen, ohne dass das Metallvolumen oder -gewicht über das übliche Maass hinaus erhöht zu werden braucht. Zu diesem Zwecke wird nach dem Elmore-Verfahren z. B. ein Kupfercylinder von etwa 0,5 mm Wandstärke niedergeschlagen. Dieser Metallkörper erhält nun eine etwa 2 mm dicke Umwicklung

von Stahldraht, der zweckmässig verzinnt, verkupfert, vernickelt oder verzinkt ist. Der so vorbereitete Cylinder wird dann, da die Drahtumwicklungen geringe Unebenheiten lassen, durch Uebergiessen mit Metall abgeglättet, um nun wieder einen nach dem Elmore-Verfahren hergestellten Kupferüberzug zu erhalten, welcher an Stärke dem inneren Kupfercylinder annähernd gleich ist. Eine nähere Beschreibung nebst Abbildungen der Apparate findet sich ausser in der Patentschrift auch in der Zeitschrift für Elektrochemie **2.** 620.

Ueber den von Boas eingeschlagenen Weg der Herstellung von Metallspiegeln durch Verdampfen und Niederschlagen von Metallen im Vakuum (vergl. dieses Jahrbuch, Bd. II, S. 196) enthält die deutsche Patentschrift Nr. 82247 weitere Mittheilungen, besonders die Einrichtung des Apparates betreffend, über welche auch in der Zeitschrift für Elektrochemie **3.** 14 berichtet wurde.

c) Herstellung von Metallpulvern.

Für einige Verfahren der Anfertigung von Elektroden galvanischer Elemente, sowie für die sogenannten Bronzefarben ist die Pulverform der dazu geeigneten Metalle erwünscht.

Vorwiegend für den erstgenannten Zweck bestimmte Metallpulver erhält man nach L. Höpfner (D. R. P. Nr. 87439 vom 11. Mai 1895), indem man das betreffende Metall aus einer seiner Salzlösungen zuerst 10 bis 30 Minuten lang mit solcher Stromdichte niederschlägt, dass es pulverförmige oder blattförmige bezw. moosartig verästelte Struktur zeigt; dann soll man bei geringerer, 4 bis 12 Stunden andauernder Stromdichte diesen ersten Niederschlag haltbar werden lassen, darauf wieder die grössere Stromdichte anwenden u. s. f. Die absolute Grösse der anzuwendenden Stromdichten variirt mit der Art der als Elektrolyt dienenden Metallsalzlösung, ihrer Konzentration, Temperatur, Beimengungen u. s. w. und bestimmt sich deshalb für jeden einzelnen Fall am besten experimentell.

Einige Beispiele mögen das Verfahren erläutern. Um poröses Kupfer herzustellen, kann man sich der gewöhnlichen sauren Kupfervitriollösung der Galvanoplastik bedienen. Durch anfängliche grosse Stromdichte (von über 400 Ampère pro 1 qm) erhält man zunächst pulverförmiges Kupfer und lässt dann eine geringere Stromdichte so lange folgen, bis die dunkele Färbung des Niederschlages in die bekannte hellrothe Farbe des Elektrolytkupfers übergegangen ist.

Will man mit geringeren Stromdichten arbeiten, so nimmt man eine Lösung, die weniger Kupfervitriol oder mehr Schwefelsäure enthält.

Beim Blei kann man ähnlich verfahren, doch ist es besser, das Blei nicht pulverförmig, sondern in blatt- oder moosartigen Krystallen niederzuschlagen. Dazu eignet sich eine Stromdichte, die in der Mitte zwischen derjenigen liegt, die schwammiges (pulverförmiges) und derjenigen, die dickes Blei fällt. Diese lässt man einige Zeit wirken, dann verringert man die Stromdichte noch mehr, um die Blättchen, welche zunächst sehr zart sind, haltbar werden zu lassen.

Die Regulirung der Stromdichte (von der stärkeren zur schwächeren) kann man auch dadurch zu einer automatischen machen, dass man die anfängliche Stromdichte nur wenig über den Punkt steigert, wo das Metall pulverförmig bezw. blattartig ausfällt. Dann nämlich wird, sobald eine gewisse Menge Metalltheilchen sich abgeschieden hat, die gesammte vom Elektrolyten bespülte Metalloberfläche der Kathode grösser geworden sein, als sie ursprünglich war. Diese neue Oberfläche reduzirt aber die Stromdichte von selbst — konstante Stromstärke vorausgesetzt — auf die geringere Grösse.

Daraus geht auch hervor, dass man zur Erzeugung der folgenden Metallschichten successiv höhere Stromdichten anwenden muss.

Ab und zu empfiehlt es sich, mittelst einer Platte einen gelinden Druck auf das erhaltene Polster von blättrigem Blei auszuüben, um nicht zu grosse Hohlräume entstehen zu lassen und einen gleichmässigen porösen Niederschlag zu erhalten.

Zur elektrolytischen Erzeugung solchen Bleies von blättriger Struktur sind nicht alle Bleilösungen gleich gut geeignet; aus salpetersaurer Lösung erhält man z. B. starre, bei Anwendung eines Druckes brechende nadelartige Blätter, während man aus einer Auflösung von Bleioxyd in Natron- oder Kalilauge sehr biegsame und zähe Blättchen erhält.

Zur Fabrikation der sogenannten Bronzefarben will die Elektricitätsgesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg nach dem (D. R. P. Nr. 88273 vom 24. August 1894) zuerst auf elektrischem Wege krystallinische Metallmassen herstellen, die dann nach dem D. R. P. Nr. 88415 vom 15. August 1896 zerkleinert werden. Die erwünschten Krystallgebilde sollen am leichtesten erreicht werden aus einem Elektrolyt, welcher Verbindungen in der Oxydstufe enthält, die unter Bildung der Oxydulstufe das abzuscheidende Metall wieder aufzulösen vermögen. Als solche sind für Kupferausfällungen insbesondere anzuwenden eine Kupferchlorürlösung, welche beständig etwas Kupferchlorid oder Eisenchlorid enthält, oder eine Kupfersulfatlösung, welche Eisenoxydsulfat enthält. Bei Zinn verwendet man z. B. eine Eisenchlorid oder Eisenoxydulsulfat enthaltende, mit

geringen Mengen geeigneter organischer Substanzen versetzte Lösung eines Zinnsalzes. Bedingung ist natürlich, dass dieses zweite Metall nicht gleichzeitig durch den Strom gefällt wird, was man durch Regelung der Alkalität oder Acidität erreicht. Es kann auch das Oxyd oder Chlorid erst während der Elektrolyse gebildet werden. Man wählt in diesem Falle die Stromdichte des Bades so, dass an der Anode der Strom nicht nur das Anodenmetall, wie Kupfer oder Zinn, löst, sondern auch gleichzeitig etwas von den in der Oxydulstufe vorhandenen Metallsalzen in die Oxydstufen überführt, welche dann zu einem Theil chemisch lösend auf das Anodenmetall einwirkt, zum anderen Theil aber durch Diffussion oder durch die beständige Mischung der Lösung auch nach der Kathode gelangt. Bei der angewendeten hohen Stromdichte würde sich nun aus der nur wenig Metall enthaltenden Lösung das Metall in schwammiger Form niederschlagen; die Anwesenheit der höheren Oxydationsstufe hindert aber diese Ausscheidung, indem statt des Metallschwammes das Oxyd bezw. Chlorid reduzirt oder das schwammige Metall im Entstehungsmomente wieder gelöst wird.

Da das Verfahren auf der gleichzeitigen Anwesenheit verschiedener Oxydstufen desselben oder anderer Metalle beruht, so ist ein Diaphragma nicht nur überflüssig, sondern direkt schädlich.

Die so erhaltenen Krystallmassen sollen dann nach dem Zerkleinern einen glänzenden Metallstaub liefern, wie er für die sogenannten Bronzepulver verlangt wird.

Ein Verfahren der Société civile d'études du Syndicat de l'acier Gérard soll einerseits denselben Zwecken, wie das eben beschriebene Verfahren von Höpfner dienen, andererseits soll es auch chemische Reaktionen durch vorübergehende feine Vertheilung geschmolzener Metallmassen beschleunigen, z. B. bei der Ueberführung von Roheisen in schmiedbares Eisen durch Einwirkung von Luft. Nach dem D. R. P. Nr. 89062 der genannten Gesellschaft will man zu diesen Zwecken das betreffende Metall in geschmolzenem Zustande in dünner frei fallender Schicht der Einwirkung eines elektrischen Stromes von grosser Dichte aber geringer Spannung aussetzen.

Die Schmelze *m* befindet sich in einem im oberen Theile des Schachtes *s* (Fig. 163) eingebauten Gefäss *a*, welches unten in der senkrechten Mittelebene des Schachtes in einen schlitzförmigen Ausfluss a^1 ausmündet. In einigem Abstande unterhalb des letzteren ragen durch die Schachtwände Elektroden $e\,e^1$, die am zweckmässigsten aus Kohle bestehen, so herein, dass sie zwischen sich einen dem Ausfluss parallelen Zwischenraum von entsprechender Weite genau

unterhalb jenes belassen. Das Metall fällt in dünner Schicht m^1 zwischen den Elektroden e e^1 hindurch, erfährt hierbei die zertheilende Einwirkung der durch den Strom vermittelten Erhöhung seiner Temperatur, so dass es als Regen m^2 den unteren Schachttheil hinabfällt, auf dessen Boden es sich als Pulver bezw. Staub sammelt, indem man die Abkühlung der Theilchen durch entsprechend grosse Fallhöhe, Kühlung des Schachtbodens, Anordnung von Auffangflüssigkeit auf letzterem, Entgegenführen eines indifferenten Gasstromes u. s. w. vorsieht.

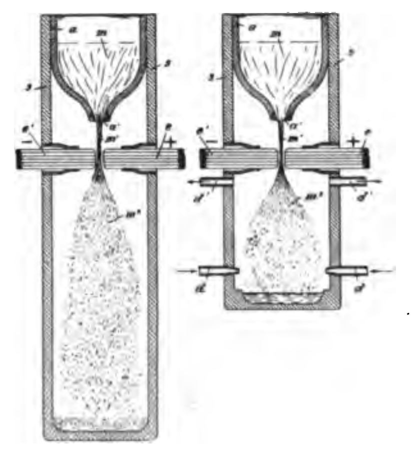


Fig. 163. Fig. 164.

Soll die Umwandlung zu Pulver oder Staub nur als Zwischenstufe in einem stofflichen Umwandlungsverfahren behufs besserer Einwirkung eines dampf- oder gasförmigen Reagenses, z. B. im oben erwähnten Stahlbereitungsverfahren dienen, so versieht man, wie in Fig. 164 veranschaulicht, den Schacht bei zweckentsprechender Höhe unten mit Düsen d zur Einleitung des Reagenses und oben in geeignetem Abstande unterhalb der Elektroden mit Auslässen d^1 für die gas- oder dampfförmigen Reaktionsprodukte, das überschüssige Reagenz u. s. w.

2. Herstellung von Metallüberzügen.

a) Vorbereitung der zu überziehenden Gegenstände.

Metallgegenstände werden bekanntlich vor dem Galvanisiren entweder gebeizt, oder mit Polirmitteln, wie Sand, Schmirgel und dergleichen mechanisch gereinigt. Letzteres ist bei weichen Metallgegenständen vielfach ausgeschlossen. Truchelus (D. R. P. Nr. 89146 vom 28. Januar 1896) will nun diese Arbeiten durch Vereinigung der mechanischen und chemischen Reinigung in folgender Weise vervollkommnen: Die erforderlichen Mittel werden im geeigneten Verhältniss mit einander gemischt und vermittelst eines Gebläses gegen die zu ätzende Fläche geschleudert, nachdem die letztere in üblicher Weise vorbereitet ist, d. h. nachdem die Stellen, welche erhaben bleiben sollen, mit einer unangreifbaren Masse bedeckt sind.

Die die Aetzung ausübenden wirksamen Körper wählt man je nach der Natur der zu behandelnden Gegenstände. Das harte Pulver ist das gleiche wie bei dem gewöhnlichen Sandstrahlgebläse, also Sand, Schmirgel, Sandstein u. s. w. Die Auswahl der damit zu

mischenden chemischen Stoffe richtet sich nach dem chemischen Verhalten der zu ätzenden Oberfläche, und zwar wählt man eine Lösung, welche auf die Oberfläche auflösend bezw. zerstörend wirkt. So nimmt man z. B. Salpetersäure für Zink, Kupfer, Silber; Königswasser für Stahl, Gold, Platin; Salzsäure für Aluminium, Horn, Elfenbein, Marmor; Kalilauge für Holz; Flusssäure für Glas, Schiefer, Granit u. s. w.

Das harte Pulver ritzt in dieser Anwendung nicht nur die Oberfläche, sondern es sorgt gleichzeitig dafür, dass die Stellen, auf welche das chemische Reagens eine auflösende Wirkung ausüben soll, stets rein erhalten werden, indem es die Oxyde, Niederschläge und Gasblasen, sowie allgemein die Produkte der chemischen Einwirkung mit sich fortreisst.

Zur Erzeugung eines für Metallüberzüge leitenden Untergrundes auf nichtmetallischen, besonders hölzernen Gegenständen zum Zwecke der Vernicklung werden dieselben nach einer Mittheilung des Électricien (1896, Bd. XII, S. 208) zunächst in ein Bad getaucht, welches aus einer Lösung von 1,5 g Kautschuk und 4 g Wachs in 10 g Schwefelkohlenstoff besteht, welche mit einer Lösung von 5 g Phosphor in 60 g Schwefelkohlenstoff, mit 5 g Terpentin und 4 g gepulvertem Asphalt vermischt ist. Dann kommen sie nach dem Trocknen in eine Lösung von 2 g Silbernitrat in 600 g Wasser, bis ihre Oberfläche eine dunkle Metallfarbe annimmt, werden nun mit Wasser gewaschen und schliesslich in eine Lösung von 10 g Goldchlorid in 600 g Wasser gebracht, worin sie sich bräunlich färben. Sie sind dann genügend vorbereitet, um einen Nickelüberzug aufnehmen zu können. — Langbein empfiehlt, die Gegenstände zunächst in eine jodkaliumhaltige Lösung von Collodium in Aether und dann bei Lichtabschluss in eine Silbernitratlösung einzutauchen, bis sie sich gelblich färben. Nun werden sie gewaschen, eine Zeit lang dem Lichte ausgesetzt, dann auf elektrolytischem Wege mit einer als Untergrund dienenden dünnen Kupferschicht versehen und schliesslich ins Nickelbad gebracht. Chirurgische Geräthschaften kann man auch durch Eintauchen in eine ätherische Paraffin- oder Wachslösung und darauffolgende Bestäubung mit Graphit- oder Bronzepulver leitend machen. Als Nickelbad eignet sich am besten eine neutral zu haltende Lösung von 50 g Nickelsulfat-Ammonsulfat-Doppelsalz und 5 g Ammonsulfat pro Liter Wasser.

b) Verkupfern.

Im Anschluss an unsere vorjährige Mittheilung über das elektrochemische Verkupfern eiserner Schiffsrümpfe (dieses Jahrbuch

Bd. II, S. 197) sei kurz auf ein amerikanisches Patent von George (Nr. 553732 vom 28. Januar 1896) hingewiesen, welches sich mit den für diesen Zweck bestimmten Apparaten beschäftigt.

Hollingshead (U. S. A. P. Nr. 557816 vom 7. April 1896) empfiehlt für Verkupferungen ein Bad, das durch Digestion einer Mischung von 12 Theilen Ammoniumcyanid, 61 Theilen Weinstein und 27 Theilen einer aus Kupferoxyd und Wasser hergestellten Paste mit Wasser erhalten wird.

Mit der Verkupferung von Aluminiumgegenständen hat sich nach mehreren Mittheilungen des Électricien (1896, Bd. XI, S. 275 und Bd. XII, S. 237) Margot eingehend beschäftigt. Das Wesentliche des Verfahrens besteht darin, dass die Oberfläche des Aluminiums durch Behandlung mit Salzsäure mit einer dünnen Schicht von Aluminiumchlorid bedeckt wird, welche das Metall vor Oxydation schützt und es befähigt, beim Eintauchen in eine Kupfersulfatlösung einen dünnen Kupferüberzug anzunehmen. Das Waschen mit Wasser nach der Behandlung mit Salzsäure darf daher nur oberflächlich geschehen und nicht bis zum völligen Verschwinden des Chlorwasserstoffs fortgesetzt werden. Es empfiehlt sich nicht, das Metall nach dem Waschen direkt in das eigentliche Galvanisirbad zu bringen, da die anhaftende Chlorverbindung nur die Bildung der ersten Kupferhäutchen begünstigt, später aber durch Lockerung des sich niederschlagenden Kupfers und durch Zerfressen des darunter liegenden Aluminiums ungünstig wirkt. Nach Bildung des ersten Kupferüberzugs nimmt man daher das Metall wieder heraus und befreit es durch sorgfältiges Waschen von dem Rest der noch anhaftenden Chlorverbindung. Bringt man es dann ins eigentliche galvanische Bad, so nimmt die dünne Kupferschicht weiteres Kupfer leicht und gleichmässig an. Die anfängliche Behandlung mit einer Alkalicarbonatlösung bezweckt, das Metall rauh und porös zu machen, was zum festen und gleichmässigen Haften des ersten Kupferniederschlags nothwendig ist. Aluminiumbronze, welche sich leichter als das reine Aluminium (auch direkt ohne Behandlung mit Salzsäure) verkupfern lässt, kann man auch mit warmer, verdünnter Salpetersäure (anstatt mit der Carbonatlösung) beizen.

c) Verzinken.

Die Arbeiten von Cowper-Coles, über welche wir schon mehrfach berichteten, haben ohne Zweifel zu praktisch recht günstigen Erfolgen geführt, wenn wir auch seine Ansichten über die Ursachen der bisherigen Misserfolge der galvanischen Verzinkung, besonders

eiserner Gegenstände nicht in allen Punkten theilen können. Seinem Vortrage vor der Society of Chemical Industry (Journal of the Soc. of Chem. Ind., 1896, S. 414) entnehmen wir zunächst folgende beachtenswerthe Notizen:

Gute glänzende Niederschläge wurden erhalten aus einer Lösung von 40 Unzen (= 1,132 kg) Zinksulfat (spez. Gewicht 1,1770 = 19% krystallisirtes Zinksulfat) und 5 Unzen (0,141 kg) Ferrosulfat (oben ist $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ gemeint, wie aus den Zahlen hervorgeht; ob hier auch $FeSO_4 + 7\,H_2O$ oder nur $FeSO_4$ gemeint ist, können wir aus dem Texte nicht ersehen) in 1 Gallone (4,543 kg) Wasser; die Anoden bestanden aus Blei.

Das Eisensalz soll an der Anode die Entwicklung von Sauerstoff verhüten, indem es zu Ferrisalz oxydirt wird, das nun wieder an der Kathode die Entwicklung von Wasserstoff hindern soll, indem es zu Ferrosalz reduzirt wird. Das bis zu einer Stärke von 400 bis 420 g per qm Eisenfläche niedergeschlagene Zink soll sehr fest haften. Einige unter dem Dampfhammer auf $^1/_4$ ihrer ursprünglichen Stärke reduzirte verzinkte Platten besassen noch einen tadellosen Ueberzug.

Bezüglich der Vorbereitung der zu verzinkenden Metallgegenstände wird angegeben, dass das Zink auf gebeizten Flächen weniger gut haftet als auf mit Sandstrahlgebläse gereinigten Flächen.

Nach einem uns freundlichst übersandten Prospekte der Cowper-Coles Galvanizing Syndicate zu London arbeiten schon folgende bekannte Firmen nach dem Verfahren von Cowper-Coles: Laird Brothers, Schiffbauer zu Birkenhead, Maudslay & Field, London, Thames Iron Works & Shipbuilding Company, London, und Watson, Laidlaw & Co., Glasgow, England.

Die Kosten des Verfahrens sollen sich je nach der Art der zu galvanisirenden Gegenstände und der Dicke des herzustellenden Niederschlages auf 20 bis 60 Mark per Tonne behandelten Materiales stellen. Die Festigkeit der Eisen- und Stahlgegenstände erleidet keinerlei Einbusse.

Auf die übrigen in untenstehender Patentliste aufgezählten Vorschläge näher einzugehen, wird kaum nöthig sein.

Deutsche Patente.

Boas, Metallspiegel. Nr. 85435.

Zipernowski, Nahtlose Rotationskörper durch elektrolytische und mechanische Arbeitsweise. Nr. 85713.

Heathfield & Rawson, Metallniederschläge. Nr. 85840.

Bossard, Vorrichtung zum Galvanisiren. Nr. 85906.

Barber, Galvanisirverfahren. Nr. 85935.

L. Höpfner, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung poröser Metalle. Nr. 87430.

Langhans, Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht auf elektrolytischem Wege. Nr. 87731.

Hall & Thornton, Verfahren Metallgegenstände auf elektrolytischem Wege in verjüngte Form zu bringen. Nr. 87845.

Elektricitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Verfahren zur Erzeugung krystallinischer Metallmassen auf elektrolytischem Wege. Nr. 88273.

Elektricitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Verfahren zur Herstellung von Metallschuppen oder Metallbronze. Nr. 88415.

Société civile d'études du Syndicat de l'acier Gérard, Metallpulver. Nr. 89062.

Truchelut, Aetzverfahren. Nr. 89146.

Cowper-Coles und The Reflector Syndicate, Hohlspiegel. Nr. 89249.

Schirm, Silbergrundirung für Emaillen. Nr. 89250.

Höpfner, Herstellung von Metallen in poröser, fester Form. Nr. 89289.

Welte, Hänger für galvanoplastische Zwecke. Nr. 90465.

Truchelut, Aetzverfahren. Nr. 90469.

Amerikanische Patente.

Klein, Metallhohlkörper. Nr. 555452.

Hollingshead, Verkupfern. Nr. 557816.

Perreur-Lloyd, elektrolytische Herstellung von Metallgegenständen. Nr. 560533.

Ramage, Verzinnen und Galvanisiren. Nr. 567612.

Ramage, Elektrolyt für Eisenniederschläge. Nr. 570956.

Langhans, Elektrolytisches Verfahren, Hydrooxyde der Erd- und Erdalkalimetalle in unlösliche organische oder anorganische Salze überzuführen. Nr. 571533.

Langhans, Herstellung von Ueberzügen von Erdmetalloxyden. Nr. 571531 und 571532.

Marks, Elektroplattirapparat. Nr. 574038.

Englische Patente.

Dumoulin, Elektrolytische Herstellung von Rohr, Blech, Draht u. dergl. aus Kupfer oder anderen Metallen. Nr. 16360 von 1895.

Cowper-Coles, Metallfällung. Nr. 4154 von 1895.

Cowper-Coles, Blech, Band, Draht aus Kupfer, Zink und anderen Metallen. Nr. 2998 von 1895.

Hiorns, Eisenfällung auf Kupfer oder anderen Metallen. Nr. 4660 v. 1895.

Hollingshead, galvanische Metallüberzüge. Nr. 5113 von 1896.

Cox, Ueberziehen von Schiffen und ähnlichen Gegenständen mit Metallen. Nr. 10696 von 1895.

Cowper-Coles, Metallüberzüge auf Band, Draht und ähnlichen Metallgegenständen. Nr. 11547 von 1895.

Grey, Vorbereitung von Eisenblechen zur Verzinnung oder Verzinkung. Nr. 8959 von 1896.

Haas, Vernickeln. Nr. 7358 von 1896.

Davies & Thomas, Vorbereitung von Metallblechen zum Galvanisiren. Nr. 17932 von 1895.

Cowper-Coles, elektrolytische Herstellung von Blech, Band oder ähnlichen Metallgegenständen. Nr. 20073 v. 1895.

Mason, Verfahren, um das Rosten von Metallüberzügen nach eben erfolgter galvanischer Abscheidung zu verhüten. Nr. 22092 von 1895.

Langhans, elektrolytische Herstellung von Ueberzügen aus Erdmetalloxyden. Nr. 23173 von 1895.

Beck, Moss und Hiorns, Nickelüberzüge zum Schutz von Kupfergravüren. Nr. 20545 von 1895.

Anorganische Verbindungen.

1. Einfachere Verbindungen der Metalle und Metalloide.

Nachdem über die Bildungsmethoden einiger Wasserstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen schon im wissenschaftlichen Theile dieses Bandes berichtet worden ist, bleiben von den einfacheren Verbindungen nur noch die Carbide, Silicide und Boride übrig.

Carbide.

Unter den Carbiden steht das Calciumcarbid noch immer im Vordergrunde des Interesses. In Deutschland und der Schweiz liefern die Elektrochemischen Werke zu Bitterfeld und die Aluminium-industrie-Aktiengesellschaft zu Neuhausen noch immer die Hauptmenge Carbid. Auch die zu Ende des Jahres 1896 gegründete Gesellschaft „Elektrochemische Werke Rheinfelden“, welche von der Rheinfeldener Kraftanlage 3500 P. S. fest erworben hat, beabsichtigt neben der Herstellung anderer Produkte auch die des Calciumcarbides aufzunehmen. Ausser den genannten Werken sind noch mehrere andere im Bau begriffen. Referent hat wegen Arbeitsüberhäufung allein drei Anfragen, die Ausarbeitung von Plänen für Carbidfabriken und die Einrichtung der letzteren zu übernehmen, ablehnend beantworten müssen. Nach verschiedenen Zeitungsberichten sollen die Vereinigten Staaten jetzt vier, Frankreich zwei Carbidfabriken, England, Belgien und Holland je eine Fabrik besitzen. Und doch ist das Produkt auf dem Chemikalienmarkte so spärlich vertreten, dass diejenigen, welche nicht grössere Abschlüsse mit den bereits im Betriebe befindlichen Fabriken vereinbart haben, irgendwie grössere Posten Calciumcarbid nicht mehr kaufen können.

Es liegen zwar verschiedene Berichte über die Arbeitsmethoden und Betriebsergebnisse einzelner Fabriken und Versuchsanlagen vor, die aber beachtenswerthere Angaben nicht enthalten. Zu diesen gehören in erster Linie die Mittheilungen von Jacquin in Éclairage Électrique (1896, Bd. 7, S. 5) über die Calciumcarbidfabrikation zu Froges, der ehemaligen Aluminiumfabrik. Man arbeitet dort mit alten Héroult-Oefen, und zu Gunsten der Leiter jener Fabrik wollen wir annehmen, dass der dortige Betrieb nur ein provisorischer ist, der jedenfalls aushülfsweise so geführt wird, wie es der Bericht angiebt, um für den Bau einer anderen Fabrik Zeit zu gewinnen, oder um alte Einrichtungen so gut es gehen will, auszunutzen. Lernen kann man aus Jacquins Mittheilungen nur, wie man in einer gut

geleiteten Fabrik nicht arbeiten darf. Folgendes Citat wird dies beweisen:

„Die Installation der elektrischen Ströme ist die denkbar primitivste. Ein Schaltbrett fehlt eigentlich ganz. Auf die Erregung der Elektrolysirdynamos wird nie geachtet, und der Strom der Manchestermaschine geht nach dem Passiren eines Unterbrechers direkt mittelst isolirter, in einer Verschalung am Boden angebrachter Kabel zum Induktionskreise der Elektrolysirdynamos, ohne einen Rheostaten oder ein Ampèremeter zu durchlaufen. Der zur Beleuchtung dienende Strom wird den Lampen mittelst Luftleitung zugeführt, ohne je regulirt zu werden; die kleinere Maschine zu 110 Volt ist sogar noch nicht einmal mit einem Voltmeter ausgerüstet."

Weitere Einzelheiten finden sich in einem ausführlichen Referate in der Zeitschrift für Elektrochemie **2.** 623.

Ueber die Gestehungskosten des Carbides gehen die Ansichten noch immer weit auseinander. Während nach einem vorigjährigen Berichte aus Amerika (vergl. dieses Jahrbuch, Bd. II, S. 206) die Tonne Carbid schon zu 97 Mark herstellbar sein sollte, rechnete De Korda der elektrochemischen Sektion des II. internationalen Kongresses für angewandte Chemie einen Preis von 200 Mark per 1000 kg vor, in welchem Verzinsung und Amortisation der Anlage noch nicht einmal einbegriffen seien. Seiner Berechnung liegt die Annahme eines Preises von 75 frs. pro P. S. jährlich, und einer Leistungsfähigkeit von 8000 kg Carbid täglich zu Grunde. Die Fabrik soll jährlich 300 Tage mit 2000 P. S. arbeiten.

5000 kg Coke	frs.	62.50
7000 kg Kalk	„	112.—
Kraft $2000 \cdot \frac{75}{300}$	„	500.—
Elektroden	„	80.—
Arbeitslohn (jährlich 127 000 frs.) .	„	425.—
Reparaturen (jährlich 120 000 frs.) .	„	400.—
Emballagen (jährlich 42 000 frs) .	„	140.—
Generalunkosten (jährlich 100000 frs.)	„	260.—
	frs.	1979.50

also rund frs. 250 pro 1000 kg, ohne Amortisation, Zinsen und Transportkosten.

Der grösste Theil des heute fabrizirten Carbides wird wohl noch zur Acetylenfabrikation verwandt. Auf diese näher einzugehen, müssen wir uns mit Rücksicht auf die für unser Jahrbuch gesteckten Grenzen versagen. Es sei uns nur gestattet, darauf hin-

zuweisen, dass vorläufig die Herstellung des Acetylens für Beleuchtungszwecke am richtigsten direkt aus dem Carbide an der Verbrauchsstelle geschieht. An geeigneten Apparaten dazu fehlt es nicht. Auf der anderen Seite wäre es thöricht, wenn man sich durch die bisher vorgekommenen Unfälle von der Verwendung des komprimirten Acetylens abschrecken lassen wollte. Petroleum und Leuchtgas bringen auch ihre Gefahren mit sich, an die wir durch den Leichtsinn des Einen und die Nachlässigkeit des Andern oft genug erinnert werden. Man hat sich daran gewöhnt, und man wird sich an die Gefahren der Acetylenbeleuchtung und ihre Bekämpfung auch gewöhnen. Die Erörterung dieser letzteren Frage würde heute noch verfrüht sein; man wird dazu noch manche Erfahrung sammeln müssen. Solche Erfahrung sammelt man aber nie durch ängstliches Zaudern.

Dass sich das Calciumcarbid als kräftiges Reduktionsmittel bewährt, haben wir schon unter den Metallen angedeutet. Jacobson (D. R. P. Nr. 86 254) empfiehlt Calciumcarbid zur Herstellung von Nitriden aus Nitraten:

$$CaC_2 + 5KNO_3 = CaCO_3 + 5KNO_2 + CO_2.$$

Auch in diesem Jahre hat Moissan noch eine Reihe zum Theil bisher unbekannter Carbide hergestellt und in den Comptes Rendus beschrieben:

Urancarbid, Ur_2C_3, Comptes Rendus Bd. 122, S. 274 und Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 554.

Cercarbid, CeC_2, Comptes Rendus, Bd. 122, S. 357 und Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 555.

Lithiumcarbid, LiC_2, Comptes Rendus Bd. 122, S. 362 und Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 556.

Mangancarbid, Mn_3C, Comptes Rendus Bd. 122, S. 421 und Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 606.

Yttrium- und Thoriumcarbide, YC_2 und ThC_2, Comptes Rendus Bd. 122, S. 573 und Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. **2.** 607 (Moissan und Etard).

Zirconiumcarbide, ZrC_2 und ZrC, Comptes Rendus Bd. 122, S. 651 und Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 607 (Moissan und Lengfeld).

Vanadiumcarbid, VaC, Comptes Rendus Bd. 122, S. 1297 und Zeitschr. f. Elektrochemie **3.** 92.

Lanthancarbid, LaC_2, Comptes Rendus Bd. 123, S. 148, und Zeitschr. f. Elektrochemie **3.** 108.

Mit Rücksicht darauf, dass beim Erscheinen dieses Bandes unseres Jahrbuches auch das vor einiger Zeit angekündigte Werk

über den Moissan'schen elektrischen Ofen und die mit demselben erzielten Resultate zur Ausgabe gelangt sein wird, können wir von einer eingehenderen Besprechung dieser Arbeiten absehen.

Moissan (Comptes Rendus, 1896, Bd. 122, S. 1462) stellte ferner eine Klassifikation der bisher bekannt gewordenen Metallcarbide auf, unter besonderer Beachtung ihres Verhaltens gegen Wasser.

Während Gold, Zinn und Wismuth auch bei der Hitze des elektrischen Lichtbogens keinen Kohlenstoff aufnehmen, lösen ausser Eisen geschmolzenes Kupfer, sowie Silber und die Platinmetalle bei hoher Temperatur Kohlenstoff auf, scheiden ihn aber beim Erkalten wieder als Graphit ab, ohne dass bis jetzt die Existenz wohldefinirter Verbindungen dieser Metalle mit Kohlenstoff erwiesen werden konnte. Dagegen lassen sich die meisten anderen Metalle im elektrischen Ofen in gut krystallisirte Carbide von einfacher Zusammensetzung überführen. Dieselben kann man je nach ihrem Verhalten zu Wasser in zwei Klassen eintheilen. Zur ersten Klasse gehören die Carbide, welche gegen Wasser indifferent sind, wie die des Siliciums, Titans, Zirkoniums und Vanadiums von der typischen Zusammensetzung CSi, welche sich durch grosse Härte auszeichnen, ferner die des Molybdäns und Wolframs von der Zusammensetzung CMo_2 bezw. CWo_2, sowie die Chromcarbide CCr_4 und C_2Cr_3. Die zweite Klasse setzt sich aus den Carbiden zusammen, welche sich in Berührung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur in die betr. Metallhydroxyde und in Kohlenwasserstoffe zersetzen. Hierzu sind zunächst die Carbide der Alkali- und der Erdalkalimetalle des Typus Li_2C_2 bezw. CaC_2 zu rechnen, welche reines Acetylen liefern. Die Carbide des Aluminiums und Berylliums von der Formel Al_4C_3 bezw. Be_4C_3 ergeben mit Wasser reines Methan. Aus dem Mangancarbid Mn_3C erhält man bei der Zersetzung ein Gemenge gleicher Theile Methan und Wasserstoff, aus den Carbiden der Ceritmetalle Yttrium, Thorium, Cerium und Lanthan von der allgemeinen Formel C_2Ce Gemische wechselnder Mengen von Acetylen und Methan, aus denen der beiden letzteren Metalle ausserdem auch flüssige und feste Kohlenwasserstoffe. Besonders interessant ist die Zersetzung des Urancarbids C_3Ur_2 bei der nicht nur Wasserstoff, Methan und Acetylen auftreten, sondern ungefähr zwei Drittel des Carbidkohlenstoffs in feste und flüssige Kohlenwasserstoffe übergeführt werden.

Nach Moissan's Ansicht ist die Entstehung von Kohlenwasserstoffen bei der Einwirkung von Wasser auf einzelne Carbide von Interesse für die Geologie. Da in den ersten geologischen Perioden der Erde der Kohlenstoff wahrscheinlich meist in Carbidform an

Metalle gebunden war und derartige Carbide sich auch wohl jetzt noch als solche im Erdinnern vorfinden, lassen sich sowohl die Entstehung mancher Erdöllager als auch andere jetzt auf vulkanische Ursachen zurückgeführte Erscheinungen durch den Zutritt von Wasser zu Carbidlagern erklären.

Auf die Herstellung eines Magnesium-Calcium-Carbides durch elektrische Erhitzung eines Gemisches aus Kalk (bezw. Kalkstein), Magnesia (bezw. Magnesit) und Kohle hat Whitehead ein amerikanisches Patent erhalten (Nr. 555 796 vom 3. März 1896).

H. C. Jones (Zeitschrift für Elektrochemie **2.** 666) weist darauf hin, dass die Verbindungen, welche man bei der Einwirkung von Acetylen auf Kupferchlorür- und Silberlösungen erhält, weder den Formeln $(C_2Cu_2H)_2O$, bezw. $(C_2Ag_2H)_2O$ nach Berthellot, noch den Formeln $C_2H_2Cu_2O$, bezw. $C_2H_2Ag_2O$, sondern der schon von E. H. Keiser ermittelten Zusammensetzung C_2Ag_2, bezw. C_2Cu_2 entsprechen, also als richtige Acetylide, bezw. Carbide anzusehen sein. Keiser hat ebenfalls ein Quecksilbercarbid der Formel C_2Hg dargestellt. Seine Veröffentlichungen über diesen Gegenstand finden sich im American Chemical Journal, Bd. 14, S. 285 und Bd. 15, S. 535.

Neuere Untersuchungen von Campbell (American Chemical Journal 1896, Bd. 18, S. 837) bestätigen, dass die Zusammensetzung des schon früher isolirten Eisencarbids im angelassenen Stahl der Formel Fe_3C entspreche. Der Gang von Campbell's Versuchen ist eingehend auch in der Zeitschrift für Elektrochemie beschrieben (**3.** 347).

F. Lürmann (Zeitschrift für Elektrochemie **3.** 113) weist auf die vorzügliche Verwendbarkeit des Carborundums als Desoxydations- und Silicirungsmittel für die basisch erzeugten Stahlsorten hin, und berechnet (Zeitschrift für Elektrochemie **3.** 325), dass bei einem Preise von 0,21 Mk. per kg Carborundum der Ersatz des Ferrosiliciums durch dieses Produkt entschiedene Vortheile biete.

Unseren Mittheilungen über die Neueinrichtungen der Nordamerikanischen Carborundumwerke (dieses Jahrbuch Bd. II, S. 207) fügen wir noch hinzu, dass dieselben im Jahre 1896 nahezu 600 Tonnen, genau 595,25 Tonnen, krystallisirten Carborundums hergestellt haben.

Eine neue Carborundumfabrik ist inzwischen in Benatek, Ungarn, in Betrieb genommen.

Silicide.

Chalmot hat eine Reihe von Metallsiliciden hergestellt und untersucht:

Für Kupfersilicid hat er die Formel Cu_2Si_3 aufgestellt.

Die Zusammensetzung des Silbersilicides ist nicht genau ermittelt worden. (American Chemical Journal 1896, Bd. 18, S. 95 und Zeitschrift für Elektrochemie **2.** 648.)

Von Eisensiliciden hat er Krystalle der Zusammensetzung Fe_3Si_2 isolirt. Höher silicirte Schmelzen, wie er sie mehrfach bei seinen Versuchen erhalten hatte, sind seiner Ansicht nach Legirungen dieses Silicides mit dem von Hahn (Liebig's Annalen Bd. 129, S. 57) beschriebenen Silicide der Formel $FeSi_2$. Hahn hatte bekanntlich auch solche der Formel FeSi und Fe_2Si dargestellt.

Bei Versuchen zur Herstellung von Calciumsilicid erhielt Chalmot (American Chemical Journal 1896, Bd. 18 und Zeitschrift für Elektrochemie **3.** 83) Gemische von $CaSi_2$ mit freiem krystallisirten Silicium.

Alle diese Silicide wurden durch elektrisches Erhitzen von Sand mit Kohle und den betreffenden Metallen erhalten.

Vigouroux (vergl. dieses Jahrbuch Bd. II, S. 211) hat seine und Moissan's Untersuchungen über das Verhalten der Metalle zu Silicium fortgesetzt und die Alkalimetalle, Zink, Aluminium, Zinn, Blei, Antimon, Wismuth und Gold in Gegenwart sowohl freien als nascirenden Siliciums Temperaturen ausgesetzt, welche von Rothgluth bis zum Siedepunkt eines der beiden Elemente (im elektrischen Ofen) reichten. Diese Metalle lösten fast alle ebenso wie Silber mehr oder weniger Silicium auf, schieden es aber beim Erstarren wieder krystallinisch ab, ohne Verbindungen mit ihm einzugehen. Durch Erhitzen von Platin mit Silicium im elektrischen Ofen erhält man dagegen ein weisses, krystallinisches, sehr hartes aber sehr sprödes Silicid von der Zusammensetzung Pt_2Si und der Dichte 13,8 (bei 18°), welches von Chlor und von Königswasser in der Wärme zersetzt wird. Ebenso wie Kupfersilicid kann es Silicium als solches auflösen. Bezüglich ihres Verhaltens zu Silicium lassen sich die Metalle also in zwei Gruppen theilen, nämlich in solche, welche sich nicht direkt damit verbinden, wozu die zuerst erwähnten Metalle sowie Silber gehören, und in solche, die direkt gut krystallisirte Silicide bilden, nämlich Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Mangan, Kupfer und Platin. Diese Silicide besitzen die analoge, einfache Zusammensetzung $Si\overset{I}{M}_4$. (Comptes Rendus 1896, Bd. 123, 115.)

Boride.

Nickel- und Cobaltboride, NiBo und CoBo hat Moissan (Comptes Rendus 1896, Bd. 122, S. 424) auf ähnliche Weise wie Bor-

eisen durch Erhitzen von Nickel- oder Kobaltstückchen mit dem zehnten Theile ihres Gewichts an gepulvertem Bor in einem im Innern mit etwas Bor bestrichenen Kohlentiegel im elektrischen Ofen mit einem Strome von 300 Ampère und 50 Volt dargestellt. Die Reaktion erfolgt auch schon bei der Temperatur eines gewöhnlichen Gebläseofens. Die neuen, krystallisirten Borverbindungen gleichen in ihrem Verhalten durchaus dem Boreisen. Sie lassen sich in der Metallurgie zur Einführung von Bor in geschmolzene Metalle, z. B. zur Erzeugung von Borstahl benutzen.

2. Säuren und Salze.

Naville und Guye beschreiben in einer Reihe von Patentschriften (siehe untenstehende Patentliste) Gasreaktions-Apparate, in welchen 1. das der Einwirkung des elektrischen Funkens unterworfene Gas beständig und schnell erneuert, 2. das erzeugte Produkt der zersetzenden Wirkung des Funkens entzogen und 3. die gesammte Gasmasse gezwungen werden, in die unmittelbare Nähe des elektrischen Funkens zu gelangen, um die im Allgemeinen beschränkte Ausbeute der Eudiometerreaktionen beträchtlich zu vermehren. Bezüglich der eingehenden Beschreibung sei auf die Patentschriften und die Zeitschrift für Elektrochemie **3.** 204 verwiesen.

Askenasy giebt in seiner deutschen Patentschrift Nr. 86977 an, dass bei der Elektrolyse konzentrirter Schwefelsäure Ozon, fein vertheilter Schwefel und Schwefelwasserstoff entstehe. Er will nun das Ozon zur direkten Verbrennung der in der konzentrirten Schwefelsäure enthaltenen organischen Stoffe und zur Zersetzung etwa vorhandener Salzsäure unter Bildung von Chlor benutzen; ferner soll der frei gewordene, in sehr feiner Vertheilung abgeschiedene Schwefel im Verein mit dem Schwefelwasserstoff die etwa vorhandenen Stickstoffoxyde reduziren und der Schwefelwasserstoff die vorhandenen Metallsalze ausfällen, so dass die Zersetzungsprodukte eines geringen Theils der Säure genügen, die Hauptmenge der Säure vollständig zu reinigen.

Dass sich nach der Entwicklung der Carbidindustrie die Aufmerksamkeit der elektrochemischen Technik auch der Synthese der Cyanide zuwenden würde, war vorauszusehen. Schon im vorigen Bande unseres Jahrbuches konnten wir über einzelne Patente berichten, denen sich inzwischen mehrere neue angeschlossen haben.

Am unwahrscheinlichsten bezüglich seiner technischen Durchführbarkeit ist Caro's Verfahren, wenn danach direkt Alkalicyanide erwartet werden, wie man nach den Patentschriften annehmen muss.

Der Erfinder will nämlich die Carbide von Erdalkalien (wie Baryum, Strontium, Magnesium u. dergl.) in Mischung mit Alkalien oder Alkalisalzen unter Erhitzung der Einwirkung von Wasserdampf und Stickstoff unterwerfen. Das hierbei entstehende Alkalicarbid soll sich in statu nascendi unter der Einwirkung des Stickstoffes und Wasserdampfes in Cyanalkali umsetzen, welches aus dem schliesslichen Reaktionsprodukt durch einfaches (!) Auslaugen zu gewinnen sei. Den einfachen (!) Auslaugeprozess von Alkalicyaniden aus derartigen Schmelzen würden wir gern näher kennen lernen.

Willson's Erfindungen, Cyanide und andere Stickstoffverbindungen herzustellen, sind in der Zeitschrift für Elektrochemie (Bd. III, S. 274/5) genügend gekennzeichnet.

Nach Danckwardt (U. S. A. P. Nr. 569325) sollen sich Cyanide bilden, wenn man während der Elektrolyse geschmolzener Alkalichloride mit den sich ausscheidenden Alkalimetallen Kohlenstoff und Stickstoff enthaltende Substanzen gleichzeitig in Berührung bringt.

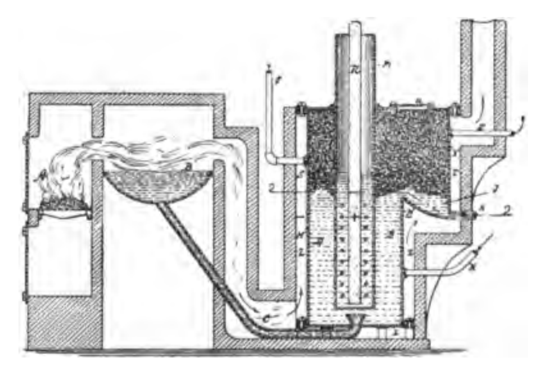


Fig. 165.

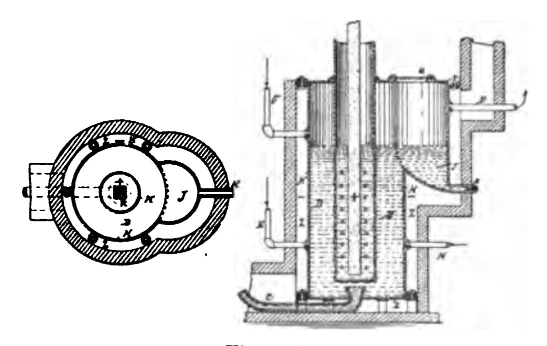


Fig. 166.

Ein in den gemauerten Schacht Z eingesetzter Eisencylinder H wird bis etwa zur Linie ST mit geschmolzenen Alkalichloriden gefüllt erhalten. Den über der Schmelze D frei bleibenden Raum füllt man mit Kohle Y. Während der Elektrolyse bildet das Schmelzgefäss H die Kathode; ein in das durchlochte oder poröse Thonrohr M eingesetzter Kohlestab R dient als Anode. Wenn die kohlenstoffhaltige Substanz den zur Cyanbildung nöthigen Stickstoff nicht schon mitbringt, führt man letzteren oder eine gasförmige Stickstoffverbindung, z. B. Ammoniak, durch die Rohre O und N in den Apparat ein. Das sich bildende Cyanid

soll sich in der Tasche *J* sammeln, aus welcher es bei *K* abgelassen werden kann. Zum Ersatz des verbrauchten Salzes hält man solches auf dem Herde *B* des von der Feuerung *A* geheizten Flammofens geschmolzen, so dass es durch das Rohr *C* nach *H* überfliessen kann.

An Stelle von festem, kohlenstoffhaltigem Materiale kann man auch flüssiges oder gasförmiges anwenden. In diesem Falle ist, wie dies in Fig. 166 dargestellt ist, noch wenigstens ein weiteres Zuleitungsrohr *E* für solche Verbindungen vorgesehen. — Durch ein Rohr *P* ziehen die überschüssigen Gase ab.

Auf die unten angegebenen Patente auf Bleiweiss brauchen wir wegen der gänzlichen Werthlosigkeit derselben nicht einzugehen.

Die sehr beachtenswerthen Untersuchungen von Constam und von Hansen über die Ueberkohlensäure und ihre Salze haben unter den organischen Verbindungen Berücksichtigung gefunden.

Als Produkte des elektrischen Schmelzofens erhielt Dufau einige recht interessante Verbindungen:

Baryumtetrachromit, $BaO \cdot 4 Cr_2O_3$, entstand nach Dufau's Mittheilung in Comptes Rendus 1896, Bd. 122, S. 1125 beim Zusammenschmelzen gleicher Theile Baryumoxyd und Chromoxyd in dem mit Baryumoxyd ausgefütterten elektrischen Ofen mittelst eines Bogens von 50 Volt und 300 Ampère anstatt des erwarteten neutralen Baryumchromits.

Ein neutrales Magnesiumchromit, $MgO \cdot Cr_2O_3$, dagegen bildete sich (Comptes Rendus 1896, Bd. 123, 886) leicht durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Magnesia und Chromoxyd in dem mit einer Magnesiaschicht ausgefütterten elektrischen Ofen während 10 Minuten mittelst eines Stromes von 50 Volt und 300 Ampère in krystallisirtem Zustande. Anwendung stärkerer Ströme führt ebenfalls nur zu dem neutralen Chromit.

Ein neues Kobaltit, Magnesiumkobaltit, $MgCoO_3$, erhielt Dufau (Comptes Rendus 1896, Bd. 123, S. 239) durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Magnesia und dem doppelten Gewichte Kobaltsesquioxyd im Moissan'schen elektrischen Ofen mittelst eines Stromes von 300 Ampère und 70 Volt.

Ferner gelang es Dufau (Comptes Rendus 1896, Bd. 123, S. 495) durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 85 g Nickelsesquioxyd mit 155 g Baryumoxyd oder 200 g Baryumkarbonat in dem mit einer dicken Barytschicht ausgefütterten elektrischen Ofen während 10 Minuten mittelst eines Stromes von 300 Ampère und 60 Volt ein Baryumbinickelit von der Formel $BaO \cdot 2 NiO_2$ zu gewinnen.

Deutsche Patente.

Hulin, Peroxyde der Schwermetalle, Alkalien u. alkalische Erden. Nr. 86095.
Peniakoff, Doppelsulfide des Aluminiums mit anderen Metallen. Nr. 86523.
Askenasy, elektrolytische Reinigung konzentrirter Schwefelsäure. Nr. 86977.
Hood & Salamon, Verfahren zur Herstellung v. Alkalicyaniden. Nr. 87613.
Goerlich & Wichmann, Verfahren zur Gewinnung von Cyanalkalien aus Schmelzen. Nr. 87724.
Reichardt & Bueb, Ofen zur Gewinnung v. Cyanverbindungen aus Schlempe. Nr. 87725.
Swan & Kendall, Verfahren zur Darstellung von Cyaniden. Nr. 87780.
Peniakoff, Darstellung von Schwefelaluminium. Nr. 87898.
Pfleger, Cyanide. Nr. 88115.
Naville & Guye, elektrischer Gasreaktionsapparat. Nr. 88320.
Caro & Frank, Verfahren zur Darstellung von Cyanverbindungen aus Carbiden. Nr. 88363.
Peniakoff, Aluminium - Doppelsulfide. Nr. 88840.
Peniakoff, Aluminiumsulfide. Nr. 89143.
Pfleger, Cyanalkalien. Nr. 89594.

Amerikanische Patente.

Clarke, Calciumcarbid. Nr. 552890.
C. Hoepfner, Kupferoxydul. Nr. 552960.
Browne & Chaplin, Bleiweiss. Nr. 555232.
Whitehead, Magnesium - Calcium - Carbid. Nr. 555796.
Dickerson, Metall - Verbindungen. Nr. 557057.
King & Wyatt, Calciumcarbid. Nr. 562402.
Willson, Calciumcarbid. Nr. 563527.
Browne & Chaplin, Bleiweiss und Bleioxyde. Nr. 563553, 563554 und 563555.
Naville & Guye, Gasreaktionsapparat. Nr. 569122.
Dankwarth, Cyanide. Nr. 569325.
Eldridge, Clark & Wambough, Calciumcarbid. Nr. 571084.

Englische Patente.

Kaufmann, kohlenstoff- und siliciumhaltige Metalle und Metalllegirungen. Nr. 2278 von 1895.
Bullier, Carbide. Nr. 2820 von 1895.
Swan & Kendall, Cyanide. Nr. 3509 von 1895.
Finlay & Derry, Cyanide. Nr. 10442 von 1895.
Kellner, Cyanide. Nr. 23580 v. 1895.
Bower, Eisendoppelcyanide. Nr. 8381 von 1895.
Twynam, Bindung von Stickstoff und Herstellung von Cyaniden. Nr. 9332 von 1895.
Raschen & Brock, Cyanide aus Ferrocyaniden u. Sulfocyaniden. Nr. 10476 und 10956 von 1895.
Pfleger, Fabrikation von Cyaniden. Nr. 15116 von 1895.
Willson, Calciumcarbid. Nr. 15360 v. 1895.
Peniakoff, Aluminiumsulfide. Nr. 6290 von 1896.
Gowans, Cyanidlaugerei. Nr. 14162 von 1895.
Pictet, Calciumcarbid. Nr. 9358 v. 1896. von 1896.
Peniakoff, Aluminiumsulfide. Nr. 7273 von 1896.
King & Wyatt, Calciumcarbid. Nr. 13881 von 1896.
Raschen & Brock, Cyanide. Nr. 21678 von 1895.
Willson, Stickstoffverbindungen. Nr. 21755 von 1895.
Willson, Cyanide und andere Stickstoffverbindungen. Nr. 21997 v. 1895.
Moïse, Cyanide. Nr. 19201 von 1895.
Browne, Bleiweiss. Nr. 14988 von 1896.
Ismay, Bleiweiss. Nr. 13969 von 1895.
Deuther, Calciumcarbid. Nr. 20598 von 1896.
Naville & Guye, Gasreaktionsapparate. Nr. 1401 von 1896.

3. Alkali- und Chlorindustrie.

Alkalihydrate, Alkalicarbonate und Chlor.

Einen sehr interessanten Beitrag zur Geschichte der Elektrolyse der Alkalichloride liefert Lunge (Zeitschrift für angew. Chemie 1896, S. 517), indem er sich gegen die etwas leichtfertigen Behauptungen von Andreoli wendet, der sich in einem seiner zahlreichen Zeitungsartikel auch mit der Elektrolyse von Alkalichloriden beschäftigt. Andreoli schreibt viel. Von den meisten seiner Veröffentlichungen lohnt es sich jedoch nicht, Notiz zu nehmen; sie enthalten zum Theil Bekanntes, zum Theil Unrichtiges und zeichnen sich durch ein oberflächliches, von politischen Gefühlen nicht freies Urtheil aus. So soll z. B. England in Bezug auf die Anlage von elektrochemischen Betrieben anderen Ländern wie Deutschland und Frankreich vorangeeilt sein.

Dagegen behauptet Lunge mit Recht, dass man in England bis 1896 über ganz kleine Versuchsanlagen nicht hinausgekommen sei. Chlorate werden noch heute in England nach dem alten Verfahren hergestellt, während eine nach dem Verfahren von Gall und Montlaur arbeitende französische Gesellschaft im Jahre 1889 eine grosse Versuchsfabrik zu Villers-sur-Hermes und im Jahre 1891 eine jetzt mit 3000 P. S. arbeitende grosse Fabrik zu Vallorbes, Schweiz, in Betrieb hatte, und weitere grössere Anlagen (diese allerdings nicht ausschliesslich für die Chloratfabrikation) in Saint-Jean-de-Maurienne errichtet.

Die Vorgeschichte der chemischen Fabrik Elektron beweist ferner, dass, wie Frankreich zuerst die elektrolytische Chloratfabrikation in den Grossbetrieb übertragen wurde, Deutschland in aller Stille die erste elektrochemische Aetzkalifabrik entwickelte.

Ein im Jahre 1884 dem Ingenieur C. Höpfner in Berlin ertheiltes Deutsches Patent Nr. 30222: „Neuerungen in der Elektrolyse von Halogensalzen der Leicht- und Schwermetalle“ gab die Veranlassung zur Vereinigung dreier deutscher chemischer Fabriken, Mathes & Weber in Duisburg, Kunheim & Co. in Berlin und Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M., sowie zweier befreundeter Firmen, die sich für Elektrolyse interessirten, zu dem Zwecke der Ausführung gemeinschaftlicher Versuche über die Herstellung von Aetzalkali und Chlor aus Alkalichloriden durch Elektrolyse. Die Versuchsergebnisse sollten ausgetauscht werden; falls brauchbare Resultate erzielt würden, war die gemeinschaftliche Ausbeute derselben durch ein eigenes Unternehmen in Aussicht ge-

nommen. Die ersten Versuche wurden hauptsächlich von Dr. Fabian, Associé der Firma Mathes & Weber, gemacht, der aber schon 1885 starb, worauf die Chemische Fabrik Griesheim die Versuche für gemeinschaftliche Rechnung aufnahm. Das ursprünglich den Anstofs liefernde Patent wurde bald bei Seite gelassen und ein eigenes Verfahren für die Zersetzung von Chlornatrium und Chlorkalium ausgebildet, welches am Schlusse des Jahres 1888 soweit gefördert war, dass man den Beschluss fassen konnte, auf Grundlage der bisherigen Versuche eine Fabrik von 200 Pferdestärken zu errichten, welche in Griesheim, neben der bestehenden chemischen Fabrik, aber ganz getrennt von derselben zu liegen kam. Diese Fabrik kam im Jahre 1890 in Betrieb und hat seit dieser Zeit ununterbrochen gearbeitet. Im Jahre 1892 wurde dieselbe verdoppelt. Lunge hat sie am 27. September 1892 besucht und sich durch eingehendste Besichtigung aller Einrichtungen, sowie durch Einblick in die Fabrikationsbücher davon überzeugen können, dass diese Fabrik in vorzüglichster Weise eingerichtet war, in ganz regelmässigem Betriebe stand, ohne irgend welche Behinderung durch die bei elektrolytischen Anlagen so oft vorkommenden Schwierigkeiten mit Diaphragmen, Elektroden u. s. w., und dass sie ein ökonomisch ausgezeichnetes Ergebniss lieferte.

Es war die selbstverständliche Folge, dass man nun an ein Unternehmen in grösserem Stile ging. Den oben genannten Firmen war inzwischen noch als weiterer Theilnehmer seit 1888, der Direktor der Griesheimer Fabrik, J. Stroof, beigetreten, der das Leben und die Seele des Unternehmens war, das seit 1892 die Firma „Chemische Fabrik Elektron, A.-G.“ in Frankfurt a. M. führte. Da es natürlich bei elektrolytischen Anlagen in erster Linie auf billige Kraft ankommt und in Deutschland bekanntlich grössere Wasserkräfte nicht zu haben sind (abgesehen von den an der Peripherie des Reiches gelegenen und anderen Staaten, wie der Schweiz, mit gehörigen), so suchte und fand man in der Provinz Sachsen bei Bitterfeld einen Ort, wo eine geringwerthige, aber äusserst billig zu gewinnende Braunkohle die Erzeugung von Kraft zu geringerem Preise als an den meisten Orten Europas gestattet. Hier wurde 1893 mit dem Bau einer grossen Fabrik begonnen, welche im August 1894 den Betrieb eröffnete und schon 1895 verdoppelt wurde. Gleichzeitig begann auch die Erweiterung der Griesheimer Fabrik, welche nunmehr auch beendet ist. Ausserdem sind zwei andere Fabriken in Deutschland und zwei im Auslande im Bau begriffen, welche das Verfahren von der Aktiengesellschaft „Elektron“ erworben haben. Die Fabrikate werden in

Folge einer Uebereinkunft durch die Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M. auf den Markt gebracht; sie erfreuen sich überall einer wohlwollenden Aufnahme und grosser Nachfrage.

Es lag, wie begreiflich, nicht in der Absicht und dem Interesse der Gründer, Veröffentlichungen über das deutsche Unternehmen zu veranlassen. Immerhin wurde durch Herrn Stroof gelegentlich des Internationalen Kongresses der Elektrotechniker im September 1891 eine kurze Mittheilung über die Entwicklung dieses Unternehmens gemacht, welche sich im stenographischen Bericht über diesen Kongress vorfindet. Die Produkte der Fabrik waren 1893 in Chicago ausgestellt, und ist im „Führer durch die Ausstellung der Chemischen Industrie Deutschlands“ S. 21 und 23 darauf als Produkte der Elektrolyse verwiesen. Dies, zusammengehalten mit dem Zeugnisse, das Lunge nach persönlicher Anschauung aus dem Jahre 1892 über den schon damals im vollen fabrikmässigen Maassstabe und mit bestem ökonomischen Erfolge stattfindenden Betrieb der Elektrolyse von Alkalichloriden in Griesheim ausstellen konnte, ist gewiss mehr als ausreichend zur Erledigung der Frage, ob die Priorität des thatsächlichen Erfolges auf diesem Gebiete Deutschland oder England gebührt.

Im Anschluss an diese Ausführungen von Lunge würden die Mittheilungen des Engineering (London 1896, Bd. 61, S. 1582) über die nun wohl endlich in Betrieb genommenen Anlagen der Elektrochemical Company zu St. Helens, Lancashire, England, von grossem Interesse gewesen sein, wenn der englische Bericht nicht gar so viele „Druckfehler“ enthalten hätte, die ihm leider den Stempel grosser Unwahrscheinlichkeit aufgedrückt haben. Wir müssen daher von einer Wiedergabe desselben an dieser Stelle absehen. In einem eingehenden Referate in der Zeitschrift für Elektrochemie (3. 93) sind die positiv unrichtigen Angaben gebührend gekennzeichnet. Der Originalbericht ist jedenfalls mit grosser Vorsicht zu benutzen.

Ueber die wirklichen Gestehungskosten elektrolytisch erzeugter Aetzalkalien und Chlorverbindungen sind Angaben, die wirklich der Praxis entstammen, noch nicht veröffentlicht worden. Borchers gab nun im Herbst 1896 eine Uebersicht über die Werthvermehrung, welche Kochsalz und Chlorkalium unter Zugrundelegung der damaligen Preisverhältnisse bei der elektrochemischen Verarbeitung erfahren, indem er die verschiedenen Daten, wie sie die Theorie giebt, und die von verschiedenen Autoren praktisch erhaltenen Ergebnisse alle auf eine elektrische Pferdekraft und

ein Jahr ununterbrochenen Betriebes reducirte und so einen Vergleich der verschiedenen Mittheilungen ermöglichte. Die damals zum Vergleich herangezogenen Angaben der Elektrochemical Company (London) können wohl fortbleiben, denn wer heute noch mit Badspannungen von 6 Volt arbeitet, wird in kurzem von einer erfolgreichen Konkurrenz mit anderen Werken vollständig ausgeschlossen sein.

Die den nachfolgenden Berechnungen zu Grunde gelegten Preise waren die folgenden:

Kochsalz, für gewerbliche Zwecke . . .	100 kg	Mk. 1,60
Aetznatron (90% NaHO)	100 „	„ 14,50
also reines NaHO	100 „	„ 16,00
Soda, calc.	100 „	„ 10,00
Soda, kryst.	100 „	„ 4—6.
Chlorkalium	100 „	„ 14,00
Aetzkali (75 bis 80%)	100 „	„ 41,50
also reines KHO	100 „	„ 52,00
Pottasche (90%)	100 „	„ 35,00
also reines K_2CO_3	100 „	„ 38,80.
Chlorkalk	100 „	„ 13,50.

1. Verarbeitung von Chlornatrium.

Theoretische Daten		Bei Benutzung von Wasserkraft Mk.	Bei Benutzung von Dampfkraft Mk.
Bei 4 Volt E. M. K. pro Bad können theoretisch von			
1 elektr. P. S. pro Jahr . . .	Werth	80,00	175—400
verarbeitet werden:			
3468 kg Kochsalz	Werth	55,50	55,50
zur Absorption des Chlores:			
(etwa 3200 kg Kalk)	Werth	48,00	48,00
		183,50	278,50—503
Es können daraus erhalten werden entweder:			
2376 kg NaHO	Werth	380,16	—
und 2099 „ Chlor, entsprechend			
5247 „ Chlorkalk	Werth	708,34	—
		1088,50	—
	Werthsteigerung	905—585 Mk.	

Theoretische Daten		Bei Benutzung von	
		Wasserkraft Mk.	Dampfkraft Mk.
oder es können entstehen:			
3144 kg Soda	Werth	314,40	—
5247 „ Chlorkalk	Werth	708,34	—
		1022,74	—
	Werthsteigerung	839—519 Mk.	
oder schliesslich:			
8493 kg Krystallsoda	Werth	339,72	—
5247 „ Chlorkalk	Werth	708,34	—
		1048,00	—
	Werthsteigerung	865—545 Mk.	

Nach Castner und Kellner		Bei Benutzung von	
		Wasserkraft Mk.	Dampfkraft Mk.
E. M. K. = 4 Volt pro Bad;			
elektrochemischer Wirkungsgrad 88—90%			
1 elektr. P. S. pro Jahr	Werth	80	175—400
3051 kg Kochsalz	Werth	48	48
2800 „ Kalk	Werth	42	42
		170	265—490
Man würde daraus erhalten:			
2090 kg NaHO	Werth	334	—
und 1847 „ Chlor, entsprechend			
4617 „ Chlorkalk	Werth	633	—
		967	—
	Werthsteigerung	797—477 Mk.	

Nach diesem Verfahren will man zunächst nur Aetznatron herstellen.

Nach Hargreaves und Bird		Bei Benutzung von	
		Wasserkraft Mk.	Dampfkraft Mk.
E. M. K. = 3,4 Volt pro Bad;			
elektrochemischer Wirkungsgrad 80%			
1 elektr. P. S. pro Jahr	Werth	80	175—400
3264 kg Salz	Werth	52	52
3000 „ Kalk	Werth	45	45
		177	272—497

Nach Hargreaves und Bird		Bei Benutzung von	
		Wasserkraft Mk.	Dampfkraft Mk.
entweder erfolgen:			
2236 kg NaHO	Werth	357	—
1975 „ Chlor, entsprechend			
4937 „ Chlorkalk	Werth	666	—
		1023	—
	Werthsteigerung	846—526 Mk.	
oder (Hargreaves hält die Verarbeitung auf Soda für vortheilhafter):			
2959 kg Soda	Werth	295	—
4937 „ Chlorkalk	Werth	666	—
		961	—
	Werthsteigerung	784—464 Mk.	
oder:			
8275 kg Krystall-Soda	Werth	331	—
4937 „ Chlorkalk	Werth	666	—
		997	—
	Werthsteigerung	820—500 Mk.	

2. Verarbeitung von Chlorkalium.

Theoretische Daten		Bei Benutzung von	
		Wasserkraft Mk.	Dampfkraft Mk.
E. M. K. = 4 Volt pro Bad;			
1 elektr. P. S. pro Jahr	Werth	80	175—400
4422 kg Chlorkalium	Werth	619	619
3200 „ Kalk	Werth	48	48
		747	842—1067
entweder kann man daraus erhalten:			
3326 kg KHO	Werth	1729	—
und 2099 „ Chlor, entsprechend			
5247 „ Chlorkalk	Werth	708	—
		2437	—
	Werthsteigerung	1690—1370 Mk.	
oder:			
4104 kg K_2CO_3	Werth	1592	—
5247 „ Chlorkalk	Werth	708	—
		2300	—
	Werthsteigerung	1553—1233 Mk.	

Uebertragen wir nun die für die Kochsalz-Elektrolyse ermittelten Betriebserfahrungen auf die Kalisalz-Elektrolyse, und nehmen wir bei 4 Volt E. M. K. eine Nutzleistung von 80 % der aufgewandten elektrischen Energie an, so würden wir zu folgenden Zahlen gelangen:

		Bei Benutzung von	
		Wasserkraft Mk.	Dampfkraft Mk.
E. M. K. = 4 Volt pro Bad; elektrochemischer Wirkungsgrad 80 %			
1 elektr. P. S. pro Jahr	Werth	80	175—400
3537 kg Chlorkalium	Werth	495	495
2500 „ Kalk	Werth	38	38
		613	708—933
entweder erhält man:			
2660 kg KHO	Werth	1383	—
1679 „ Chlor, entsprechend			
4197 „ Chlorkalk	Werth	566	—
		1949	—
	Werthsteigerung	1336—1054 Mk.	
oder:			
3283 kg K_2CO_3	Werth	1273	—
4197 „ Chlorkalk	Werth	566	—
		1839	—
	Werthsteigerung	1269—944 Mk.	

Trotzdem der Verfasser ausdrücklich darauf hingewiesen hatte, dass die vorstehenden Zahlen nicht als neue der praktischen Bestätigung noch bedürfenden Kostenanschläge anzusehen seien, haben sie einige Referenten doch als solche hinzustellen gesucht und dem Verfasser den Vorwurf zu optimistischer Auffassung der wirklichen Sachlage nicht vorenthalten. Nun, der Verfasser hat nicht versäumt, auf das Fehlen der Ausgabeposten für die Ueberführung der Erzeugnisse der Elektrolyse in marktfähige Waare ebenso ausdrücklich hinzuweisen, wie er eingangs den Zweck dieser Berechnungen überhaupt betont hat. Ausserdem geben uns obige Zahlen auch eine Erklärung dafür, weshalb man hier in Deutschland zunächst die Verarbeitung des Chlorkaliums in die Hand nahm, während man in England gleich die Kochsalz-Elektrolyse in den Vordergrund stellte. Und endlich müssen uns die Berechnungen sagen, dass auch bei weniger guter Ausbeute oder bei sinkenden Marktpreisen der auszu-

bringenden Produkte selbst bei der Kochsalz-Elektrolyse noch immer eine Aussicht auf Gewinn vorhanden ist, besonders wenn man berücksichtigt, dass das Kochsalz nicht in fester Form gekauft zu werden braucht, sondern als Soole in Arbeit genommen werden kann.

Allerdings darf man die Frage nicht ausser Acht lassen, wie die gewaltigen Chlormengen unterzubringen sein werden, wenn die ganze Alkalifabrikation elektrolytisch betrieben werden würde. Dass man schon heute an eine Fabrikation von Salzsäure aus Chlor und dem ebenfalls elektrolytisch gewonnenen Wasserstoffe denkt, wurde ja in der Zeitschrift für Elektrochemie schon mehrfach erwähnt. Da liegt denn auch wohl der Gedanke nahe genug, dass die Konstruktion eines geeigneten Gaselementes bezw. einer Gasflüssigkeitskette aus Wasserstoff und Chlor die Lebensfrage der zukünftigen Alkali-Industrie vielleicht am besten lösen würde; man wird doch die in der Kombination Wasserstoff-Chlor vorhandene Energie nicht ungenutzt lassen!

Ob die Fabriken, über deren Bau wir zum Theil schon in Band I dieses Jahrbuches berichteten, bereits alle in Betrieb genommen sind, haben wir trotz direkter Anfragen an die Direktionen nicht erfahren können.

Von den deutschen Werken arbeiten die Elektrochemischen Werke zu Bitterfeld jetzt mit 2500 P. S. und bereiten weitere Vergrösserungen vor. Die Produktion umfasst Aetzkali, Chlorkalk, Calciumcarbid, Natrium, Magnesium, Chrom und andere Metalle.

Eine mit einem Kapital von 3 Millionen Mark gegründete Gesellschaft „Elektrochemische Werke Rheinfelden“ will zunächst mit 3500 P. S. die Fabrikation von Aetznatron, Chlorkalk und Calciumcarbid aufnehmen.

Die deutschen Solvay-Werke haben das Castner-Kellner-System gewählt und den Bau einer grösseren Anlage begonnen; sie sind auch nach Berichten der Castner-Kellner Alkali Company mit Kapital an dieser englischen Gesellschaft betheiligt.

Die Anlage des Consortiums für Elektrochemische Industrie zu Golling bei Hallein soll nach neueren Nachrichten auf 4500 P. S. berechnet sein; System „Kellner“.

In Russland (Polen) werden sowohl von der Allgemeinen Elektricitätsgesellschaft, wie von der Castner-Kellner-Gesellschaft neue Fabriken eingerichtet.

In England hat die Castner-Kellner-Company nun den Bau einer grösseren Fabrik zu West Point, England, begonnen,

nachdem, wie bekannt, längere Zeit eine grössere Versuchsanlage auf den Werken der Aluminium Company in Betrieb gewesen ist.

Diese Gesellschaft ist mit einem Aktienkapital von 6 Millionen Mark gegründet. Direktoren sind F. Burton, H. Y. Castner, F. Hardcastle, C. Kellner, W. Mather und Sir H. E. Roscoe.

Wie im vergangenen, so hat man auch in diesem Jahre den mit Quecksilber als Natriumüberträger arbeitenden Verfahren die grösste Aufmerksamkeit entgegengebracht, und sind trotz aller Einfachheit des bekannten Arbeitsprinzipes doch einige recht beachtenswerthe neue Gesichtspunkte für die praktische Ausführung desselben geäussert worden.

In den oben erwähnten von Lunge ganz richtig beurtheilten Berichten von Andreoli wird von ihrem Verfasser die für letzteren recht charakteristische Frage aufgeworfen, worin das Verdienst Kellner's eigentlich bestände, dass man ihn bei der Gründung der Castner-Kellner-Gesellschaft nicht nur berücksichtigt, sondern seinen Namen sogar mit in die Firma aufgenommen habe. Diese Frage wird in wenigen Worten und mit zwei sehr einfachen Skizzen, deren Wiedergabe wir uns nicht versagen können, von V. Engelhardt in einem Vortrage vor dem Niederösterreichischen Gewerbevereine beantwortet, obwohl dieser Vortrag mit den Andreoli'schen Ausführungen in gar keiner Beziehung stand. Er theilt die damaligen Verfahren dieser Gruppe in zwei Abtheilungen.

In den Verfahren der ersten Abtheilung, als deren Hauptrepräsentanten er das Castner'sche annimmt, wurde das Quecksilber

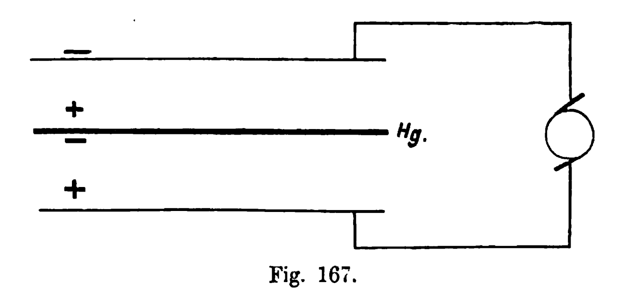


Fig. 167.

bloss als doppelpolig wirkende Scheidewand zwischen Bildungs- und Zersetzungszelle verwendet. Der negative Pol der Dynamomaschine lag nicht am Quecksilber, sondern an einer Metallelektrode im Zersetzungsraume. Das führte zu Uebelständen in Bezug auf die Amalgamzersetzung. Dieselbe ging bei Alkalimetallüberschuss nicht

rasch genug vor sich, während bei Mangel desselben leicht Oxydation des Quecksilbers und in Folge dessen Verluste auftraten.

Dr. Kellner legt hingegen den negativen Pol der Dynamomaschine an das Quecksilber und schliesst die Zersetzungszelle einfach kurz. Es ist dadurch die Zersetzung des Amalgams eine viel

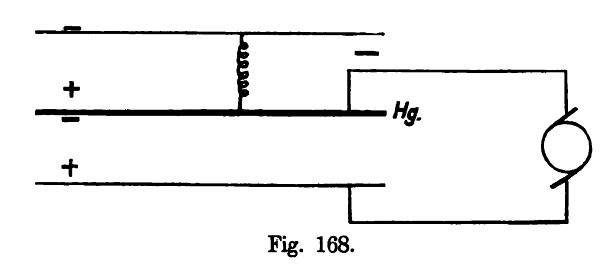


Fig. 168.

regelmässigere und die Oxydation des Quecksilbers vermieden. Nach dem gegenwärtigen Stand der Dinge dürften diejenigen Verfahren, welche mit Quecksilberkathoden arbeiten, den Sieg davontragen und hält Engelhardt die Einwürfe der Gegenpartei, welche hauptsächlich Quecksilberverluste und die Giftigkeit der Quecksilberdämpfe ins Treffen führen, für nicht stichhaltig, da das Quecksilber stets von hohen Flüssigkeitsschichten bedeckt ist.

Von neueren, besonderer Beachtung werthen Apparaten der Amalgamgruppe sind folgende durch Patentschriften bekannt geworden:

1. Elektrolysirapparat von Sinding-Larsen. (D. R. P. Nr. 89254 vom 21. Januar 1896.) Die Konstruktion unterscheidet sich von der vom Erfinder früher beschriebenen im Wesentlichen dadurch, dass der amalgamirte Metallkörper vollständig in einem seitlich zum elektrischen Felde angeordneten Raume sich befindet, indem das zur Aufnahme des Kathodenquecksilbers dienende Becken (Elektrolysirbehälter) durch einen Kanal mit einem seitlich angeordneten anderen Becken verbunden ist, in welchem der Metallkörper (Waschtrommel) arbeitet, wodurch die Gestaltung und Handhabung des Apparates einfacher und zweckmässiger wird.

Fig. 169 zeigt einen solchen Apparat in vertikalem Längsschnitt und Vorderansicht; Fig. 170 und 171 sind Querschnitte durch den Waschraum bezw. durch den Elektrodenraum.

Der Apparat wird gebildet aus einem länglichen Metallgefäss *A*, welches durch Querwände *B* in drei Abtheilungen getheilt ist, die jedoch durch die kleinen Spalten *W* miteinander in Verbindung stehen. Innerhalb des mittlern Raumes befindet sich die elektrolytische Zelle *C*,

die aus nichtleitendem Material besteht und unten offen ist. Die Zelle besitzt eine Nische *D*, in welche das zu behandelnde Salz (z. B. Kochsalz) eingebracht wird, so dass die Lösung sich stets konzentrirt erhalten kann. Durch den Rohransatz *E* kann das an den Elektroden entwickelte Gas abgesaugt werden. *F* stellt die Anoden dar. Das die Kathode bildende Quecksilber befindet sich am Boden des mittleren Raumes und wird daselbst von dem Blech *G* in Form einer sehr dünnen Schicht gehalten; es füllt auch die Spalten *W* aus und tritt

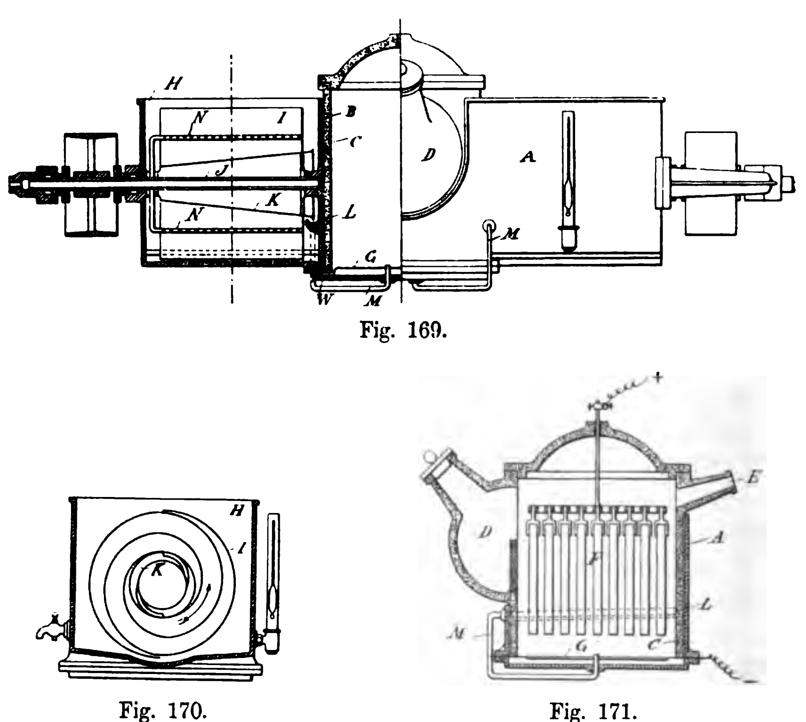


Fig. 169.

Fig. 170.

Fig. 171.

durch diese in die Waschräume *H* ein, deren Boden jedoch derart gestaltet ist, dass das Quecksilber bezw. Amalgam sich wesentlich nur in der Mitte sammeln wird (Fig. 170).

In den Waschräumen *H* ist eine aus Blech mit amalgamirter Oberfläche hergestellte Trommel *I* auf einer hohlen Welle *J* gelagert. Diese Trommel besteht aus zwei spiralförmig gebogenen Blechen, die in eine centrale, konische Trommel *K* zusammenlaufen. Wenn die Welle in Richtung des Pfeiles sich dreht, wird das am Boden der Zersetzungszelle befindliche Amalgam an der amalgamirten Oberfläche der Trommel haften, durch die Bewegung der letzteren durch die Zersetzungsflüssigkeit geführt werden und sein Alkalimetall an die

Flüssigkeit abgeben, während das Quecksilber wegen der Form der Trommel allmählich gehoben und in die konische Trommel befördert werden wird. Das weitere Ende der letzteren ragt ausserhalb der übrigen Trommel etwas heraus gegen die Scheidewand *B*, an welcher eine etwas geneigte Rinne *L* angegossen ist. An diese schliesst sich das Rohr *M*, das in der Mitte des Bodens der elektrolytischen Zelle einmündet. Das von der Trommel an die Rinne *L* abgegebene Quecksilber fliesst also durch das Rohr *M* in die Zelle *C* zurück.

Die Waschflüssigkeit (Wasser z. B.) wird durch die hohle Welle eingeführt. An diese schliessen sich die perforirten Vertheilungsröhren *N*, die sich axial zwischen den Spiralwänden der Trommel erstrecken, so dass neue, ungebrauchte Flüssigkeit von innen nach aussen bewegt wird.

2. Störmer's Apparat, welchen wir durch das Entgegenkommen des Erfinders zu prüfen Gelegenheit hatten, verdient jedenfalls ganz besondere Beachtung. Referent hat bei seinen Versuchen mit den verschiedensten Konstruktionen noch nie unter gleich günstigen Bedingungen arbeiten können, wie mit der Störmer'schen, deren Grundsätze und Einrichtung nach der deutschen Patentschrift Nr. 89902 folgende sind:

Die bei der Verwendung von Quecksilber als Kathode in elektrolytischen Apparaten zur Spaltung von Alkalisalzen auftretenden Uebelstände beruhen hauptsächlich darauf, dass das von dem Quecksilber aufgenommene Alkalimetall auf das Wasser der Salzlösung zurückreagirt und es zersetzt, wodurch grosse Energieverluste entstehen und auch andere Nachtheile sich fühlbar machen (Bildung fremder Produkte u. s. w.). Diese Zurückwirkung des abgespaltenen Alkalimetalles auf das Wasser tritt sowohl ein, wenn das Quecksilber als fliessende, wie auch wenn es als ruhende Kathode angewendet wird. In letzterem Falle ist das scheinbare Auftreten der erwähnten Zurückwirkung dem Umstande zuzuschreiben, dass sich das Quecksilber so stark mit Alkalimetall sättigt, dass sein Absorptionsvermögen zu sehr verringert wird; im ersteren Falle kommt dazu noch der Umstand, dass das Quecksilber Tropfen von Wasser mit sich reisst, welche sogleich Zersetzung erleiden. Hieraus geht nun hervor, dass die Hauptschwierigkeit darin liegt, die Berührungsfläche zwischen Salzlösung und Quecksilber oder richtiger Quecksilberamalgam in Ruhe zu erhalten und gleichzeitig vorzubeugen, dass nicht zu viel Alkalimetall in der Berührungsfläche sich ansammle.

Der Erfinder hat nun durch seine Experimente, die sowohl auf die bekannten Verfahren mit fliessender Kathode, wie solche mit

ruhender Kathode Bezug haben, festgestellt, dass es möglich ist, die Oberflächenschicht des Quecksilbers als eine bestimmt abgesonderte Haut zu erhalten, die in vollkommener Ruhe verbleiben kann, während gleichzeitig die darunter liegende Hauptmasse des Quecksilbers in stetiger Bewegung gehalten werden kann. Nun ist es klar, dass die Tendenz der Oberflächenschicht, das Wasser zu zersetzen, in dem Maasse abnimmt, als die Absorptionskraft der unten liegenden Schichten geringgrädigeren Amalgams zunimmt. In den Fällen nun, wo eine solche Oberflächenhaut, wie die oben erwähnte, nicht erhalten wird, nimmt das Absorptionsvermögen gegen die Oberfläche hinauf rasch ab, weil die hochgrädige Schicht ziemlich dick ist. Bildet man dagegen eine dünne Haut solchen hochgrädigen Amalgams und werden die darunter liegenden Schichten durcheinander gemischt oder gerührt, so wird hierdurch ein energisches Absorptionsvermögen der Quecksilberkathode geschaffen, das im Stande ist, der Tendenz der Wasserspaltung völlig entgegenzuwirken.

Es bleibt hierbei ganz einerlei, ob das Quecksilber als fliessende oder ruhende Kathode verwendet wird; im ersten Falle wird das Verfahren ein kontinuirliches, im letzten muss periodisch gearbeitet werden. Zur Ausführung des Verfahrens dient am besten eine in das Quecksilber versenkte durchbrochene Platte oder ein Drahtgewebe, die in Bewegung gehalten werden, ohne die Oberfläche des Quecksilbers zu durchbrechen. Die Richtigkeit der oben entwickelten Theorie bestätigt sich bei Benutzung des Apparates einfach durch den Umstand, dass, wenn die erwähnte Platte nur ganz vorläufig still gehalten wird, sogleich eine rasche Gasentwicklung an der Kathodenfläche eintritt.

Ein Ausführungsbeispiel ist in Fig. 172 dargestellt. Die Quecksilberkathode D ruht auf dem Boden des elektrolytischen Behälters A, und in ihr versenkt befindet sich eine durchlochte Platte M, die von einer an der Welle P hängenden Excenterstange N getragen und in auf- und abgehender Bewegung gehalten wird, ohne durch die Oberfläche des Quecksilbers zu dringen oder so heftig bewegt zu werden, dass die Oberflächenhaut durchbrochen wird. T sind die Anoden und C ist eine

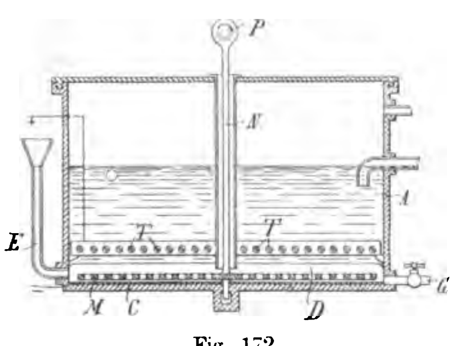


Fig. 172.

am Boden des Behälters liegende flache Metallscheibe, mit welcher der negative Draht verbunden ist. Das Quecksilber wird durch *E* eingelassen und bei *G* als Amalgam abgelassen; dies kann von Zeit zu Zeit geschehen, oder es kann auch ein langsamer Strom von Quecksilber durch den Apparat fliessen.

Die Einrichtung kann auch die in Fig. 173 dargestellte Form haben. Es wird hier die statt mit Durchlochungen mit Riefen versehene Rührplatte *M* horizontal bewegt.

Auch kann, wie Fig. 174 zeigt, das Quecksilber sich in einer flachen Schale M^1 befinden, die an Stelle der Rührplatte *M* (Fig. 172

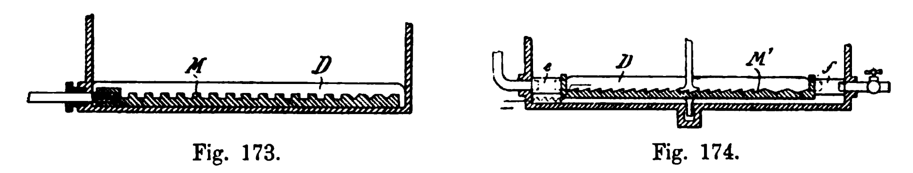


Fig. 173. Fig. 174.

und 173) tritt und in ähnlicher Weise bewegt wird. Die Riefen am Boden dieser Schale werden dann die rührende Bewegung in der Quecksilbermasse hervorrufen. *e* und *f* sind Gummischläuche, die das Einlass- bezw. Auslaufrohr mit der Schale verbinden.

3. Koch's Apparat soll dasselbe erreichen aber mit einem dem von Störmer vorgeschlagenen ganz entgegengesetzten Mittel. Störmer hält den Amalgamrahm möglichst intakt, Koch lässt ihn stetig abstreichen und aus dem Elektrolysirraume entfernen. D. R. P. Nr. 90637.

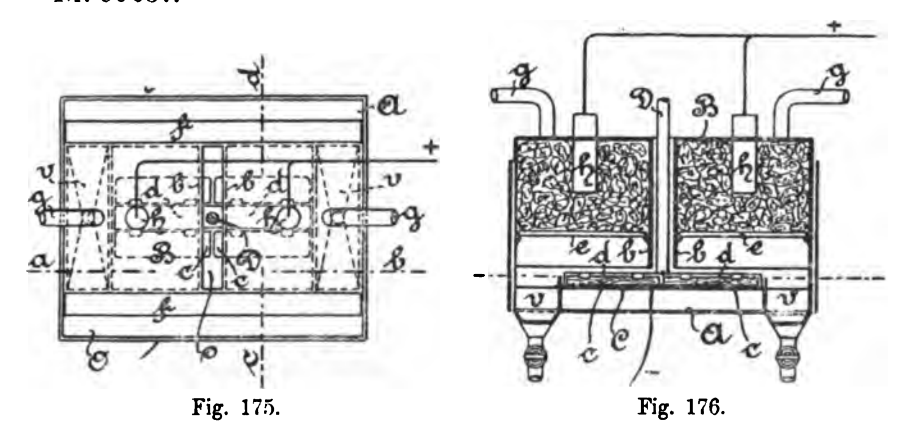


Fig. 175. Fig. 176.

Ein Apparat nach vorstehender Erfindung ist in Fig. 175 im Grundriss, in Fig. 176 im Schnitt nach *a*-*b*, in Fig. 177 im Schnitt nach *c*-*d* beispielsweise angegeben.

Die länglich viereckige Wanne *A* ist auf ihrem Boden mit einer Bahn *C* ausgestattet, deren Fläche von dem die Kathode bildenden Quecksilber bedeckt ist. Der Stand des Quecksilbers ist in Fig. 176 und 177 angedeutet. Neben der Bahn *C* sind zwei Sammelräume *v v* für Schlammansammlungen angeordnet, die nach unten zu trichterförmig gestaltet und mit verschliessbaren Ablaufröhren versehen sind. Die Seitenwände dieser Sammelräume bilden nach der einen Seite die Begrenzung der Schieberbahn *C*, nach der anderen Seite Auflagerungsflächen für die Seitenwände des in die Wanne *A* eingebrachten Gefässes *B*, das oben geschlossen und unten offen ist. Die Kopfwände *f f* dieses Gefässes tauchen bis unter das Quecksilberniveau und sind in ihrem unteren Theile nach auswärts gebogen, so dass zwischen der Bahn *C* und diesen abgebogenen Kopfwandtheilen Auslässe aus dem Innenraum des Gefässes *B* entstehen.

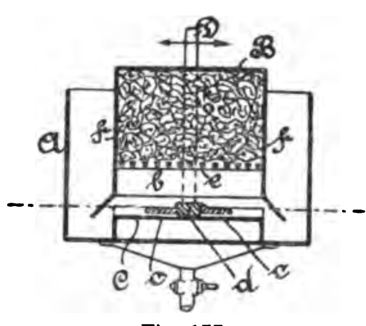


Fig. 177.

Das Gefäss ist durch zwei senkrechte Querwände *b b*, die fast bis an das Quecksilberniveau reichen, in drei Abtheilungen getheilt, von denen die mittlere oben offen ist, damit in ihr sich die Schieberstange *D* hin- und herbewegen kann. Die beiden seitlichen Abtheilungen sind mit wagerechten Rosten *e e* versehen, auf denen Koks oder ein anderes entsprechendes Material gelagert ist, in das die Anoden *h h* eingebettet sind. Diese Abtheilungen haben Ableitungsröhren *g g* für die sich im Gefässe *B* entwickelnden Gase. Sie bilden zusammen einen Doppelapparat, da in jeder Abtheilung die Bildung und die Herausbeförderung des Amalgams unabhängig von der anderen Abtheilung vor sich geht.

Von der Schieberstange *D* stehen die Schieberarme *d d* ab, welche nach beiden Seiten der Bewegungsrichtung mit beweglichen Theilen *c c* ausgestattet sind. Diese beweglichen Theile können aus starken Gummiplatten oder Platten aus anderem Material bestehen, die an den Schieberarmen durch Scharniere befestigt sind. Mit diesen Platten streichen die Schieberarme auf der Bahn *C* hin und her, also in der Höhe des Quecksilberkathodenniveaus, und räumen dadurch das hier befindliche und sich stets neu bildende Amalgam weg, und zwar aus dem Raum des Gefässes *B* in die durch die Wanne *A* gebildeten Aussenräume.

Damit diese Beförderung sicher eintritt, ist die Beweglichkeit der Schiebertheile *c c* und die Schrägstellung der unteren Enden der Kopfwände *f f* vorgesehen. Die Theile *c* legen sich gegen die schrägen Wandtheile an, gleiten an ihnen hinunter und drängen dabei das Amalgam in die Aussenäume. Von der der jeweiligen Schieberbewegung entgegengesetzten Seite ersetzt sich das regenerirte Quecksilber immer wieder auf der Bahn *C*.

Damit das Hinausdrängen der amalgamirten Quecksilberoberfläche aus dem Elektrolysirungsraum in den Endstellungen des Schiebers ein vollständiges ist, ist die Verbindung zwischen der Schieberstange *D* und der Gleitstange *L* nach Fig. 178 und 179 wie folgt getroffen. Auf der Gleitstange *L* ist eine Muffe *m* mit zwei nach unten parallel zu einander stehenden Lappen befestigt. Zwischen diesen Lappen sitzen die Bolzen *o o*, und auf diese Bolzen ist die Schieberstange *D* mit einem Querhaupt gleitbar aufgeschoben. Um die Bolzen *o o* sind zu beiden Seiten des Querhauptes Schraubenfedern *n n* gelegt, so dass die Gleitstange ihre Bewegung auf die Schieberstange nicht direkt, sondern durch die Federn *n n* überträgt. Die Gleitstangenbewegung geht etwas über das Maass der Länge der Schieberbahn *C* hinaus, und ergiebt sich nun hieraus, dass, wenn diese Bewegung aufhört, die bei letzterer zusammengedrückt gewesene Schraubenfeder sich wieder ausdehnt, wodurch der Druck des Schiebers gegen die Amalgamfläche auch noch über die Gleitstangenbewegung hinaus anhält und sich hierbei der Schieber dichtschliessend gegen den schrägen Theil der Abschlusswand *f* (Fig. 177) anlegt.

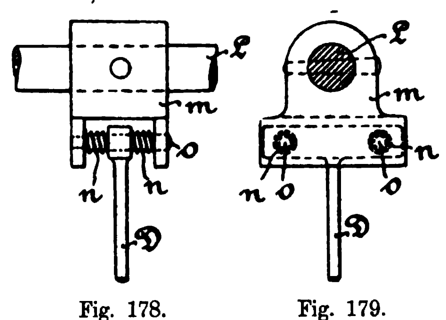


Fig. 178. Fig. 179.

Durch geeignete Anordnung von Eisenplatten in den Aussenräumen, in die das Amalgam hineingedrängt wird, kann eine schnelle Zersetzung des Amalgams herbeigeführt werden.

Die beschriebene Anordnung kann eine Abänderung dahin erfahren, dass wie in Fig. 180 angegeben ist, die unter das Quecksilberniveau eintauchenden Kopfwände *f f* gerade gestaltet, dagegen an den Enden der Bahn *C* schräge Erhöhungen *S* in der ganzen Breite der Bahn angebracht sind; die nach aussen abfallende Fläche dieser Erhöhungen mündet unter dem Quecksilberniveau, doch ist zwischen ihr und der Kopfwand genügend Zwischenraum *P* zum Entweichen

des herausgedrängten Amalgams in die Aussenräume. Die beweglichen Theile c gleiten bei ihrem Streichen auf der Bahn diese Erhöhungen hinauf und drängen das Amalgam über die Erhöhungen weg. Da bei dieser Einrichtung ein Zurückfliessen des regenerirten

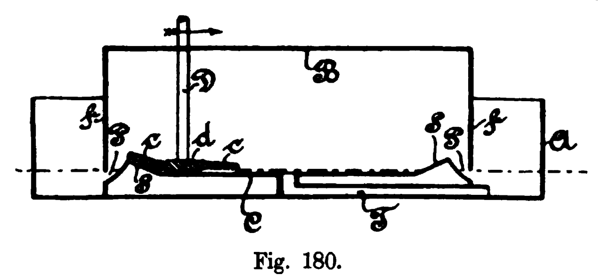


Fig. 180.

Quecksilbers an den Kopfenden auf die Bahn C in den Elektrolysirungsräumen durch die Erhöhungen ausgeschlossen ist, so mündet zu diesem Zwecke ein Kanal T von dem Aussenraum in das Bahnniveau, durch welchen das regenerirte Quecksilber zurückgeleitet wird.

Ausgeschlossen ist nicht, den Apparat in Cylinderform zu konstruiren und eine runde Streichbahn für den Schieber an die Innenwand des cylindrischen Gefässes B zu verlegen (Fig. 181 und 182).

In dieser runden Bahn wird eine Oeffnung oder werden mehrere Oeffnungen S^1 angeordnet; auf dieser Bahn werden die beweglichen Theile c der Schieberarme durch eine centrale stehende Welle hin- und hergeschwungen.

Für die hin- und herschwingende Bewegung der Schieber empfiehlt es sich, die Bahn zu beiden Seiten der Oeffnungen S^1 mit den Er-

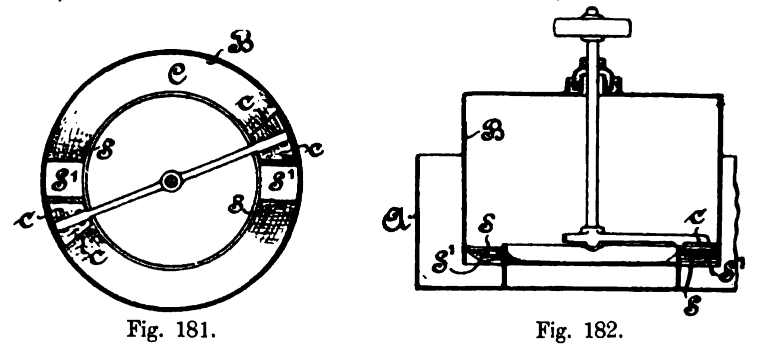


Fig. 181. Fig. 182.

höhungen S zu versehen, über welche die Schieber das Amalgam hinweg in die Oeffnungen S^1 an jedem Ende ihrer Schwingbewegung hineinschieben.

Es entfällt bei der runden Anordnung des Apparates die Theilung des Gefässes B für den Schieberantrieb, weil die Durchbrechung der

oberen Wand zur Hinausführung der Welle durch einen hydraulischen Verschluss abgedichtet werden kann.

4. Ein Apparat von Arlt (Engl. P. Nr. 15192 von 1896) ist zwar bei richtiger Handhabung verwendbar, aber, wie aus den untenstehenden Bemerkungen von Nernst hervorgeht, durchaus nicht neu.

Ein Behälter *k* (Fig. 183 und 184), dessen Boden *b* nach der Ablassöffnung *a* hin sich zusammenzieht, ist mit einem gut schliessenden Deckel *d* versehen, welcher die Einführung der Elektroden gestattet und einen Halter *o* für ein Gasableitungsrohr trägt.

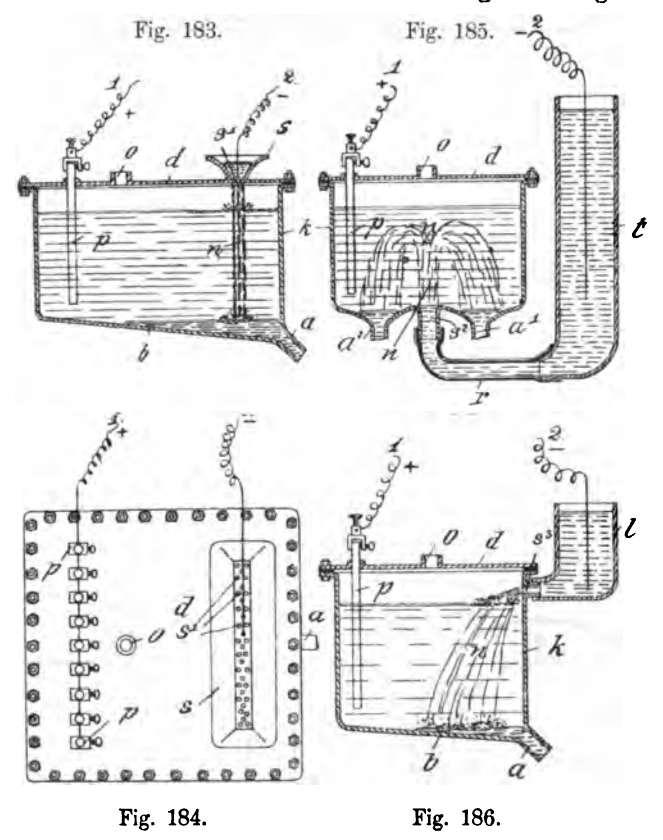


Fig. 183. Fig. 185.

Fig. 184. Fig. 186.

Die Anode *p* besteht aus Kohle oder anderem für diesen Zweck geeigneten Materiale, während als Kathode *n* Quecksilber oder ein anderes flüssiges Metall, bezw. eine Metalllegirung empfohlen wird. Diese flüssige Kathodensubstanz soll nun von einer Leitung *s* aus in Form von Schichten, Strahlen oder Sprühregen in den Elektrolysirapparat einfliessen, indem man für die eine oder andere der gewünschten Formen einen Rost- oder Siebsatz *s'* vor der Oeffnung der

Leitung *s* anbringt. Durch *a* fliesst das Metall dann wieder ab, während, wie schon angedeutet, durch *o* das an der Anode entwickelte Chlor entweicht. Das von dem Quecksilber während seines Durchganges durch den Apparat aufgenommene Alkalimetall soll ausserhalb der Elektrolysirzelle durch Wasser oder Dampf in Alkalihydrat übergeführt werden.

Damit das am Boden des Elektrolysirgefässes sich sammelnde Metall bis zur Zeit seines Abflusses vor der Zersetzung geschützt bleibt, soll es mit einer Flüssigkeitsschicht bedeckt werden, welche schwerer als der Elektrolyt ist. Der Erfinder bringt dazu Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in Vorschlag.

Die in den Fig. 185 und 186 abgebildeten Apparate zeigen die verschiedenen Arten der Einführung des flüssigen Kathodenmetalles. Für die einzelnen Apparattheile sind hier dieselben Buchstaben eingesetzt wie in den ersten Figuren. Mit Rücksicht darauf, dass hier das Quecksilber in Strahl- oder Sprühform eintritt, sind hier nur grössere Gefässe *l* und *t* vorgesehen.

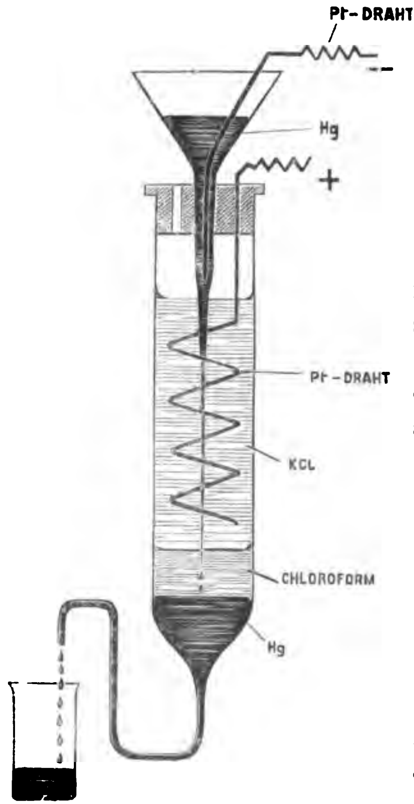


Fig. 187.

Nernst (Zeitschr. f. Elektrochemie **3.** 309) bemerkt, dass es ihm nach dieser Patentbeschreibung scheine, als ob der Erfinder die Idee seines Apparates doch nicht ganz richtig erfasst hat. Denn er spricht davon, dass das Quecksilber in der Form von „Strahlen oder Sprühregen“ in den Elektrolyt eintreten soll; aber wenn der die Kathode bildende Strahl zerstäubt, so hören die einzelnen Tröpfchen doch eben auf, Kathode zu sein und sind dem Angriff des Wassers preisgegeben. Natürlich erfordert es das Prinzip des Apparates, dass das Quecksilber einen zusammenhängenden Strahl bildet, bis es von der schützenden Sperrflüssigkeit aufgenommen wird.

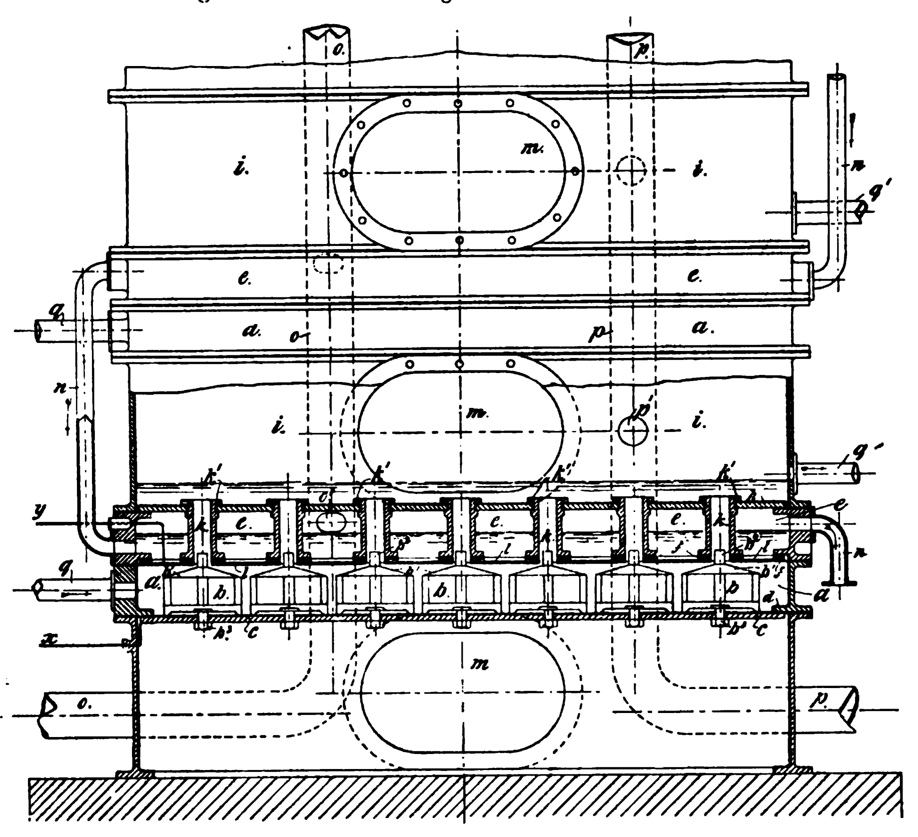
In seinen Vorlesungen hat Nernst schon seit mehr als einem Jahre den nebenstehend abgebildeten einfachen, continuirlich arbeiten-

den Apparat angewandt, um mit demselben zu zeigen, dass Quecksilberkathoden bei hohen Stromdichten in Alkalilösungen leicht Amalgam liefern.

Als Kathode dient ein Quecksilberstrahl, als Anode ein spiralförmig gewundener Platindraht, als Elektrolyt konzentrirtes KOH, NaOH, K, Na u. s. w. Um das gebildete Amalgam vor dem Angriff des Wassers zu schützen, dient eine Schicht einer indifferenten, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit von hinreichend grosser Dichte. Das austretende Quecksilber giebt bei 4—8 Volt Spannung bereits nach dem ersten Durchfliessen mit Wasser eine stürmische Wasserstoffentwicklung; durch wiederholtes Durchfliessen kann man natürlich die Konzentration des Amalgams sehr steigern. In Nernst's Vorlesungen wurde als Sperrflüssigkeit Choroform benutzt und Schwefelkohlenstoff vorgeschlagen.

5. Bell's Apparat (Engl. P. Nr. 20542 von 1895) ist in Fig. 188 zum Theil im Schnitt, zum Theil in Ansicht, in Fig. 189 im Grundriss abgebildet.

Fig. 188.



Der aus Gusseisen ausgeführte Apparat setzt sich aus den Anodenkammern *a*, den Kathodenkammern *e* und einer zu oberst angeordneten Kammer *i* zusammen, von welch letzterer aus die beiden ersteren zugänglich sind.

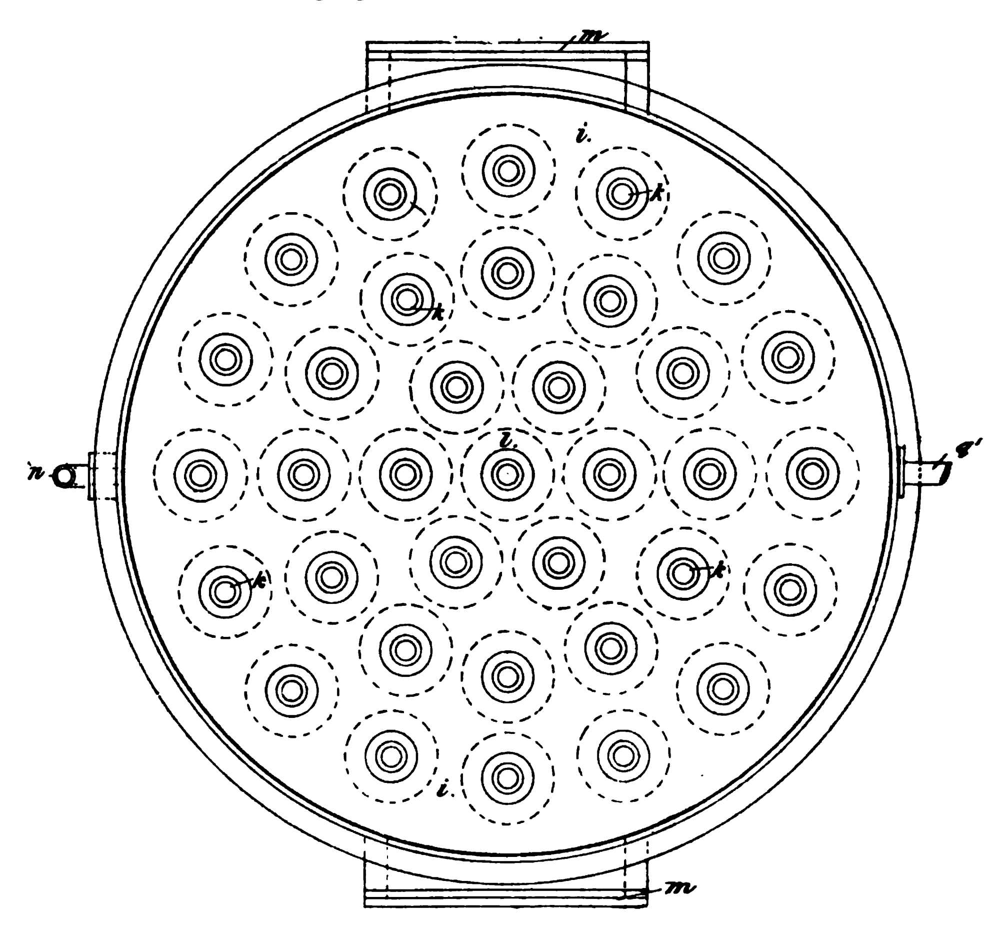


Fig. 189.

Die aus Kohle oder anderem geeigneten Materiale hergestellten Anoden *b* stehen mit der Bodenplatte *C* der Kammer *a* in Verbindung; sie sind hohl und an den Enden offen, so dass das hier frei werdende Chlor möglichst ungehindert durch die Trichter b^1 und die Rohre b^2 entweichen kann. Durch die Bolzen p^3, die Platte *c* und die Leitung *X* erhalten die Anoden Verbindung mit der Stromquelle.

Im Wesentlichen besteht die Kammer *a* aus dem Gusseisenringe, welcher die Seitenwand bildet, der Metallplatte *c* und der Bodenplatte der Kammer *e*. Die Ringwand von *a* besitzt nach aussen vor-

springende Flansche, mit Hilfe deren sie mit gleichen Flanschen der über und unter ihr liegenden Kammern verschraubt ist. Auf einem nach innen vorspringenden Flansch *d* ist die Platte *c* befestigt. Es kann also die Platte *c* mit allen darauf befestigten Anoden *b* in die Kammer herabgelassen werden, wie man durch Entfernung der Platte *h* Zugang zu dem Quecksilber und dessen Unterlage hat.

Die Kathodenzelle besteht ebenfalls aus einem geflanschten Gusseisenringe als Seitenwand, dem Metallrahmen *f* und der oberen Metallplatte *h*. Durch die beiden letzteren führen die Rohre *k* hindurch. Der Rahmen *f* setzt sich aus durch Rippen verbundenen Ringen zusammen, auf denen die unteren Flansche der Rohre *k* befestigt sind. Es wird auf diese Weise ein Skelettkörper gebildet, dessen freie Räume mit dem porösen Material *l* (Thon, Asbest oder dergl.) gefüllt sind. Dieses poröse Material nun bildet die Unterlage für das als Kathode fugirende Quecksilber, das so auf der Oberfläche der Salzlauge in *a* in der Schwebe erhalten wird. Die Leitung *y* vermittelt die Verbindung des Quecksilbers mit der Stromquelle.

Die Kammer *i* ist beträchtlich tiefer gebaut als die anderen *a* und *e*, damit ein Mann Platz genug darin findet, beim Zusammensetzen des Apparates oder bei Betriebsstörungen innerhalb dieser Kammer zu arbeiten, indem er die Bolzen an dem Flansche *d* oder die Verschraubungen k^1 der Rohre *k* befestigt oder lockert. Auf der anderen Seite ist die Zelle *a* so flach wie nur möglich gebaut (sagen wir etwa 150 mm), um die Elektrodenentfernung so kurz wie nur irgend thunlich zu machen. Der Zugang zu der Kammer *i* erfolgt durch die Mannlöcher *m*.

Was die Flüssigkeitsführung betrifft, so leitet man das zur Aufnahme des Alkalihydrates bestimmte Wasser durch die Rohrleitungen *n* von einer Kathodenzellenreihe zu der anderen. Die Flüssigkeitshöhe in jeder Zelle wird dann durch die oberen offenen Enden der Verbindungsrohre *n* bestimmt, indem das Ueberlaufende in die nächste Zelle an deren Boden eingeführt wird, wie dies bei den Kolonnenapparaten der Ammoniak- und Spiritusfabriken durchgeführt wird. Man kann diesen Apparat gerade wie bei den eben genannten Kolonnenapparaten so hoch bauen, also mit so vielen über einander angeordneten Zellenreihen versehen, wie es die Festigkeit des Baumateriales oder die sonstigen Verhältnisse zulassen. Der Wasserstoff wird aus den Zellen *e* durch ein Haupleitungsrohr *o* abgeführt, das mit den einzelnen Zellen durch Zweigrohre o^1 verbunden ist. In ähnlicher Weise wird das Chlor aus den Zellen *i* durch Zweigrohre p^1 einer Hauptleitung *p* zugeführt. Die Salzlauge strömt den Zellen *a*

durch die Rohrleitung *q* zu, fliesst dann durch die Rohre *k* in die Kammern *i* über, um dann von hier aus durch Rohre q^1 abzufliessen.

Die Zuleitungsrohre stehen mit einem Laugenbehälter in Verbindung, in welchem die Salzlösung durch fortwährenden Zusatz frischen Salzes auf ihrem Sättigungsgrade erhalten wird. Durch diesen Lösungsprozess wird auch die Temperatur des Elektrolyten, welchen man innerhalb der Anodenzellen zur besseren Austreibung des Chlores erwärmt, auf einer für die Arbeit günstigen Höhe gehalten. Die ganze Anordnung dieser Circulationsvorrichtung ist ferner so gehalten, dass dem Gewichte des Quecksilbers und der auf letzterem ruhenden Alkalilauge ein entsprechender Gegendruck entgegengesetzt wird.

Die Innenflächen der Metallwandungen der Zelle *a* sind mit einer Isolirschicht bedeckt. Letztere ist in der Abbildung durch verstärkte Linien angedeutet. Auch die Innenwandungen der Kammer *i* und die Oberflächen aller mit der chlorhaltigen Lauge in Berührung kommenden Verschraubungen und sonstigen Apparattheile sind in gleicher Weise geschützt.

6. Mond's Verfahren wurde schon unter Zink erwähnt, da er mit der Alkaligewinnung die Fällung von Zink und anderen in Alkalihydraten löslichen Metallen verbinden will.

Auf die Amalgamwaschapparate werden wir, da die meisten auf solche ertheilten Patente erst nach Schluss des Jahres 1896 zur Ausgabe gelangten, im nächsten Bande unseres Jahrbuches zurückkommen.

Zur Herstellung von Natriumcarbonat hält Craney in den Kathodenräumen seiner bekannten Apparate konzentrirte Sodalösung, während die zu zersetzende Salzlösung durch die Anodenzellen geführt wird. Die mit Natronhydrat sich anreichernde Sodalösung wird nach Verlassen der Elektrolysirbatterie abgekühlt und mit Kohlensäure behandelt. Es fällt krystallisirtes Natriummonocarbonat aus; die Mutterlauge geht wieder in den Betrieb zurück. (U. S. A. P. Nr. 552 895 vom 14. Januar 1895.)

Wenn Natriumbicarbonat hergestellt werden soll, lässt Craney statt der Sodalösung eine gesättigte Bicarbonatlösung durch die Kathodenräume fliessen. Durch Aufnahme von Natriumhydroxyd wird aus dem Bicarbonate Monocarbonat, welches dann ausserhalb der Elektrolysirbatterie durch Einleiten von Kohlensäure wieder in Bicarbonat übergeführt wird. Hierbei fällt der Ueberschuss an Bicarbonat aus; die Lösung wird wie im ersten Falle wieder in die

Elektrolysirbatterie zurückgeführt. (U. S. A. P. Nr. 552955 vom 14. Januar 1896.)

Alkalichlorate.

Kellner behauptet in der engl. Patentschrift Nr. 23591 von 1895, dass ein Zusatz von Alkalihydraten während der Elektrolyse von Alkalichloriden entweder störend wirkt und zu Stromverlusten Veranlassung giebt, oder wenn dieser Zusatz gleichmässig erfolgen soll, Apparatkomplikationen erfordert. Diese Uebelstände sollen vermieden werden, wenn man in Wasser schwer lösliche Metalloxyde oder -Hydrate der Lösung zusetzt. Er hält daher während der Elektrolyse Calcium- oder Magnesiumhydroxyd innerhalb der Lösung in Suspension. Handelt es sich beispielsweise um die Herstellung von Kaliumchlorat, so dient als Elektrolyt eine kalte gesättigte Lösung von Chlorkalium, welcher so viel Calciumhydroxyd (ungefähr 3 %) zugesetzt wird, dass ein grosser Theil von ihm gelöst bleibt, wobei das zugesetzte Calciumhydroxyd während der ganzen Dauer der Elektrolyse durch Bewegung in dem Elektrolyt suspendirt erhalten wird.

Bei der Elektrolyse dieser Lösung wird nur Chlorkalium zersetzt, indem der verschwindend kleine Antheil in Lösung gegangenen Calciumhydroxyds nicht in Betracht kommt. Das an der Anode in Freiheit gesetzte Chlor findet jedoch stets die zu seiner Bindung erforderliche Menge von Calciumhydroxyd vor, während das so verbrauchte Calciumhydroxyd sich durch neuerliche Auflösung einer geringen Quantität der suspendirten Theilchen ersetzt. Die gebildeten Calcium-Chlorverbindungen setzen sich theilweise mit dem Chlorkalium in bekannter Weise in die entsprechenden Kalium-Chlorverbindungen bezw. in Kaliumchlorat und in Chlorcalcium um, theilweise werden sie durch das an der Kathode gebildete Kaliumhydroxyd in die entsprechende Kalium-Chlorverbindung unter gleichzeitiger Rückbildung von Calciumhydroxyd umgesetzt. Das zufolge der erst erwähnten Wechselzersetzung entstandene Chlorcalcium nimmt nun an der Stromzersetzung theil und liefert dabei an der Anode Chlor, an der Kathode Calcium, das sich mit Wasser sofort zu Calciumhydroxyd verbindet, welches wieder in den Prozess eintritt.

Die Rolle des Calciumhydroxyds in dem den Gegenstand dieser Erfindung bildenden Verfahren besteht somit in der Uebertragung von Sauerstoff an das Chlorkalium, ohne selbst an der Elektrolyse theilzunehmen. Seine Verwendung lässt daher Stromverluste, wie sie bei Anwendung eines wasserlöslichen Alkalihydroxyds infolge der mit einherlaufenden Wasserzersetzung stets eintreten, vermeiden.

Statt des Calciumhydroxydes kann auch, ohne von dem Wesen der Erfindung irgendwie abzuweichen, ein anderes geeignetes Hy-

droxyd zur Ausführung des im Vorhergehenden erläuterten Verfahrens Anwendung finden, wie beispielsweise Magnesiumhydroxyd.

Bei der Herstellung von Hypochloriten durch Elektrolyse ist der Zusatz einer Erdalkalibase zu der zu elektrolysirenden Alkalichloridlösung allerdings bereits bekannt, wurde aber da nur zum Zwecke der Gewinnung konzentrirter Bleichflüssigkeit in Vorschlag gebracht, indem das einmal gebildete Calciumhypochlorit an der Stromleitung bezw. Stromzersetzung in geringerem Maasse theilnimmt, als das als Elektrolyt angewendete Alkalichlorid bezw. als das elektrolytisch gebildete Alkalihypochlorit.

Die Elektricitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co. dehnt ihre Erfindung D. R. P. Nr. 83536 (dieses Jahrbuch Bd. II, S. 244) auch auf die Gewinnung von Erdalkalichloraten aus, indem statt des im Hauptpatent gegebenen Zusatzes von kohlensauren bezw. doppeltkohlensauren Alkalien ein analog wirkender Zusatz der betreffenden Carbonate der alkalischen Erden (am besten frisch gefällter) oder eines Gemisches der betreffenden Carbonate mit den betreffenden Hydraten der alkalischen Erden gegeben wird, welcher Zusatz durch mechanisches Aufrühren der Lauge, durch Einblasen von Luft, Kohlensäure u. s. w. suspendirt bleibt. Die wirksamen Carbonate können auch durch die durch Blasen zugeführte Kohlensäure erzeugt werden, wenn man anfänglich nur die Erdalkalihydrate beimischt. Wie bei dem Verfahren des Hauptpatentes verhindert genannter Zusatz die Entwicklung von freiem Chlor, beschränkt die Hypochloritbildung auf ein Minimum und erhöht so die Ausbeute an Chlorat.

Auf die übrigen in der untenstehenden Patentliste aufgeführten Verfahren brauchen wir nicht näher einzugehen, weil wir über einige derselben nach früher ertheilten Patenten schon früher berichtet haben, und andere ihres geringen praktischen Werthes wegen am besten auf sich beruhen lassen.

Deutsche Patente.

Kellner, Elektrolyse von Salzlösungen mittelst bewegter Quecksilberelektrode. Nr. 85 360.

Kellner, Elektrodensystem. Nr. 85 818.

Hulin, Herstellung von Elektroden f. Elemente und von kaustischen Alkalien. Nr. 86 459.

Kellner, Elektrolyse von Metallsalzen, deren elektropositiver Bestandtheil amalgamirbar ist. Nr. 86 567.

Carmichael, elektrolytischer Zersetzungsapparat. Nr. 87 676.

Baldo, Verfahren zur Darstellung von Chlor u. Salzsäure durch Elektrolyse von Meerwasser, Salzsoole u. ähnlichen, ein Gemenge von Chlorid u. Sulfat enthalt. Lösungen. Nr. 87 735.

Hargreaves & Bird, Apparat zur Ausführung der durch Patent 76 047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen. Nr. 88 001.

Castner, Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalisalzen. Nr. 88 230.

Sinding-Larsen, Elektrolysirapparat. Nr. 89 254.

Hoepfner, elektrolytischer Apparat. Nr. 89 782.

Elektricitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Erdalkalichlorate. Nr. 89 844.

Störmer, Apparat zur Elektrolyse mit Quecksilberkathode. Nr. 89 902.

Kellner, Alkalichlorat. Nr. 90 060.

Koch, elektrolytischer Apparat zur Zersetzung von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. Nr. 90 637.

The Foreign Chemical & Electrolytic Syndicate, rotirende Retorte zur Zerlegung von Alkalinitrat mittelst Eisenoxyd nach dem durch Patent Nr. 74 487 geschützten Verfahren. Nr. 90 654.

Amerikanische Patente.

Craney, Natriumcarbonat. Nr. 552 895.

Craney, Natriumbicarbonat. Nr. 552 955.

Hermite, Elektrolyse v. Chloridlösungen. Nr. 553 464 und 553 465.

Lugo & Jackson, Elektrolyse von Seifenlaugen. Nr. 558 970.

Meyrueiss, Elektrolyse von Kochsalzlösungen. Nr. 560 518.

Blumenberg, Elektrolyse. Nr. 565 324.

Fielding & Walker, elektrolytischer Apparat. Nr. 566 673.

Blackmann, Elektroden und Apparate. 568 229, 568 230 und 568 231.

Hargreaves & Bird, Apparat zur Elektrolyse v. Salzlösungen. Nr. 571 591.

Englische Patente.

Kellner, Elektrolyse. Nr. 24 541 v. 1894.

Baldo, Alkali, Chlor und Wasserstoff. Nr. 18 406 von 1895.

Kellner, Chlorate. Nr. 23 591 von 1895.

Baynes, Zersetzung von Alkalinitraten. Nr. 7273 von 1895.

Main & Donald, Alkali u. Chlor. Nr. 10 713 von 1895.

Tee, Alkali und Chlor. Nr. 6565 v. 1895.

Störmer, Alkaliamalgam. Nr. 24 837 von 1895.

Baldo, Verfahren und Apparat zur Elektrolyse. Nr. 5098 von 1896.

Kolb & Lambert, Elektrolysirapparat. Nr. 14 342 von 1895.

Glatz & Lugo, Glycerin und Aetznatron aus Seifenlaugen. Nr. 10 837 v. 1896.

Blackwell, Verarbeitung v. Salzlösungen. Nr. 14 122 von 1895.

Kellner, Elektroden f. elektrolytische Apparate. Nr. 22 207 von 1895.

Arlt, Verfahren und Apparat zur Elektrolyse. Nr. 15 129 von 1896.

Bell, Apparat zur Elektrolyse. Nr. 20 542 von 1895.

Organische Verbindungen.

Langsam, aber stetig wächst die Bedeutung der Elektrochemie für die organische Chemie; nach zwei durchaus verschiedenen Richtungen hin findet die Elektrolyse auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen Verwendung. Entweder werden stromleitende organische Verbindungen der Elektrolyse unterworfen, um die Umsetzungsprodukte der entladenen Ionen organischer Substanzen zu gewinnen oder aber man macht von der Thatsache Gebrauch, dass beliebige

entladene Kationen als Reduktionsmittel, beliebige Anionen als Oxydationsmittel auf Kohlenstoffverbindungen einwirken, die im Elektrolyten gelöst sind. In diesem Falle kommt also eine sekundäre Wirkung des Stromes, der nur den Dienst eines Reduktions- oder Oxydationsmittels versieht, in Betracht und es ist im Allgemeinen gleichgültig, ob dieser Wirkung zu unterwerfende organische Substanzen den Strom leiten oder nicht; bekanntlich sind die Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen schlechte Leiter oder Nichtleiter.

1. Elektrolyse organischer Verbindungen.

Eine Reihe von Arbeiten behandeln die Elektrolyse von Alkalisalzen der Carbonsäuren; einige davon suchen Aufklärung darüber zu gewinnen, ob die Bildung von Kohlensäure und gesättigten Kohlenwasserstoffen an der Anode durch direkte Umsetzung der Anionen unter einander stattfindet im Sinne der gewöhnlich angenommenen Gleichung:

$$2\,R \cdot COO - = R \cdot R + 2\,CO_2,$$

oder ob vorher andere Substanzen sich bilden, als deren Zersetzungsprodukte erst die schliesslich auftretenden Verbindungen anzusehen sind.

Löb (Zeitschr. f. Elektrochem. **3.** 42) neigt zu der schon von Bourgoin und Kekulé ausgesprochenen Ansicht, dass zuerst Säureanhydrid und Sauerstoff entsteht und dann sekundär durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf das Anhydrid Kohlensäure und Kohlenwasserstoff sich bildet:

1. $$2\,R \cdot COO = \begin{matrix} R \cdot CO \\ R \cdot CO \end{matrix}\!\!>O + O.$$

2. $$\begin{matrix} R \cdot CO \\ R \cdot CO \end{matrix}\!\!>O + O = R \cdot R + 2\,CO_2.$$

In zwei Fällen hat Löb den experimentellen Beweis erbracht, dass als Produkt der Elektrolyse von Carbonsäuren das Säureanhydrid anzunehmen ist. Nur bei solchen Säuren, welche ein sehr beständiges Anhydrid bilden, lässt dieses sich gewinnen.

Löst man z. B. Phtalsäure in Alkohol und setzt zur Erhöhung der Leitfähigkeit einige Tropfen einer Säure hinzu, so resultirt bei einer einige Stunden anhaltenden Einwirkung eines schwachen Stromes fast quantitativ das Phtalsäureanhydrid; bei längerer Dauer der Elektrolyse wird quantitativ der zweifache Ester der Säure erhalten.

Der zweite Weg, die Elektrolyse von Säuren in Schwefelwasserstofflösung, beweist noch eklatanter die primäre Bildung des Anhydrides. Denkt man sich nämlich das Wasser H_2O durch H_2S

ersetzt, so sind folgende Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes vorauszusehen. Es tritt bekanntlich bei der Elektrolyse freier Säuren keine Spaltung ein, sondern im Wesentlichen findet sie sich unverändert am positiven Pole nach beendeter Elektrolyse, so dass die Reaktionen in dieser Weise verlaufen können:

1. $$2\,RCOOH = 2\,R\cdot COO + H_2$$
$$2\,R\cdot COO + H_2O = 2\,RCOOH + O,$$

oder

2. $$2\,RCOOH = 2\,R\cdot COO + H_2$$
$$2\,RCOO = (RCO)_2\cdot O + O$$
$$(RCO)_2O + H_2O = 2\,R\cdot COOH.$$

Das eine Mal stammt der elektrolytisch entwickelte Sauerstoff aus dem Wasser, das andere Mal aus dem intermediär gebildeten Anhydrid. Ersetzen wir das Wasser durch Schwefelwasserstoff, so erhält der mögliche Reaktionsverlauf ein anderes Bild:

1. $$2\,RCOOH = 2\,R\cdot COO + H_2$$
$$2\,RCOO + H_2S = 2\,RCOOH + S,$$

oder

2. $$2\,RCOOH = 2\,RCOO + H_2$$
$$2\,RCOO = (RCO)_2O + O$$
$$\begin{matrix} R\cdot CO \\ R\cdot CO \end{matrix}\!\!>O + H_2S = RCOOH + R\cdot COSH.$$

Für den Fall, dass eine Anhydridbildung nicht stattfindet, muss die Säure sich regeneriren unter Abscheidung von Schwefel, für den Fall der Anhydridbildung entsteht unter Sauerstoffentwicklung auf ein Molekül der Säure ein Molekül der entsprechenden Thiosäure.

Das Experiment hat in dem einen Fall, für welchen es bisher durchzuführen war, für die Anhydridbildung gesprochen. Sättigt man reinste Essigsäure unter Kühlung mit Schwefelwasserstoff und leitet während der Elektrolyse einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich am positiven Pol keine Spur von Schwefel, wohl aber lässt sich unzweifelhaft die Gegenwart von Thioessigsäure nachweisen.

Für diese beiden Fälle ist somit die intermediäre Anhydridbildung erwiesen. Ohne den Werth dieser interessanten Versuche beeinträchtigen zu wollen, muss doch darauf hingewiesen werden, dass man aus ihren Ergebnissen keinen unmittelbaren Schluss auf die Vorgänge bei der Elektrolyse von Alkalisalzen der Carbonsäuren ziehen darf. Denn es sind in beiden Fällen freie Säuren verwendet worden, und es ist, wie auch Löb selbst bemerkt, bekannt, dass

hierbei die üblichen elektrolytischen Zersetzungsprodukte der Carbonsäuren überhaupt nicht oder nur spurenweise auftreten. Ueberdies hat bei dem ersten Versuche in der Hauptsache wohl gar nicht die Phtalsäure, sondern die zur Erhöhung der Leitfähigkeit zugesetzte Mineralsäure als Stromleiter funktionirt, so dass es sich um eine durchaus sekundäre Reaktion handelt. Ueber die Versuchsbedingungen beim zweiten Beispiele fehlen einstweilen nähere Angaben; bei der geringen Leitfähigkeit der Essigsäure wird jedoch die Stromdichte sehr gering gewesen sein und unter solchen Umständen verlieren gleichfalls die Schlüsse aus den Ergebnissen sehr an Beweiskraft. Auf Grund ähnlicher Ueberlegungen hat wohl Löb selbst geäussert, dass er vorläufig aus dem Nachweis der Anhydridbildung in diesen beiden Fällen keine allgemeinen Folgerungen zu ziehen wage.

Eine andere Annahme fasst Schall (Zeitschrift für Elektrochemie **3.** 83) ins Auge, nämlich die primäre Bildung eines Säuresuperoxydes, dessen Zerfall sekundär die bekannten Produkte liefert nach dem Schema:

1. $$2\,R \cdot COO - = \begin{matrix} R \cdot COO \\ \vdots \\ R \cdot COO \end{matrix}.$$

2. $$\begin{matrix} R \cdot COO \\ | \\ R \cdot COO \end{matrix} = R \cdot R + 2\,CO_2.$$

Er wird darauf geführt durch die Beobachtung, dass die Dithiosäuren thatsächlich bei der Elektrolyse ihrer Alkalisalze die den Superoxyden entsprechenden Säuresupersulfide liefern:

$$2\,R \cdot CSS - = \begin{matrix} R \cdot CSS \\ | \\ R \cdot CSS \end{matrix}.$$

Damit ist die Reaktion zu Ende, weil diese Säuresupersulfide im Gegensatze zu den Säuresuperoxyden beständige Körper sind.

Sorgfältige und in Folge der grossen in Arbeit genommenen Substanzmengen sehr zuverlässige Untersuchungen über die Elektrolyse des buttersauren und des isobuttersauren Kaliums hat M. J. Hamonet veröffentlicht (Compt. rend. **123.** 252). Der Apparat bestand aus einem Kupferbecher von 23 cm Höhe und 8 cm Durchmesser, welcher als Kathode diente; in dem Becher stand eine poröse Thonzelle, welche die Anode enthielt und durch einen dreifach durchbohrten Sfopfen verschlossen war; die Bohrungen enthielten ein Thermometer, ein Gasableitungsrohr und die Stromzuleitung zur Anode; als solche diente theils ein Platindraht von 1 mm Querschnitt und 2 m Länge, theils ein Platincylinder von 14 cm Höhe

und 2,5 cm Durchmesser. Wider Erwarten zeigte sich kein Unterschied in den Produkten bei Aenderung der Stromdichte durch Anwendung der einen oder der anderen Anode. Durch Einsetzen in fliessendes Wasser wurde der Apparat gekühlt. Als Elektrolyt dienten Kaliumsalzlösungen von 1,08 bis 1,12 spez. Gewicht; konzentrirtere Lösungen schäumten in sehr störender Weise. Mit Spannungen von 6 bis 8 Volt wurden Ströme von 4 bis 5 Ampère erhalten. Bevor die entwickelten Gase in einem als Aspirator funktionirenden Gasometer aufgefangen wurden, strichen sie durch Kalilauge, Brom und nochmals durch Kalilauge. Nach Beendigung eines jeden, 2 bis 3 Stunden dauernden Versuches, wurde die aufschwimmende, ölige Schicht abgehoben, dann die Anodenflüssigkeit neutralisirt, durch Kochen der darin gelöste Alkohol abgetrieben und die rückständige Lösung auf die frühere Konzentration gebracht, um wieder verwendet zu werden.

Bei der Elektrolyse von buttersaurem Kalium

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOK$$

wurden im Ganzen erhalten:

225 g Propylenbromid $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, entsprechend 47 g Propylen $CH_3 \cdot CH = CH_2$;

18 g Isopropylalkohol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$;

4,5 g Buttersäureisopropylester $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH(CH_3)_2$;

4—5 g komplizirtere Produkte, die bei der Verseifung des Esters durch Kochen mit Lauge verharzten;

Hexan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ und

Propylalkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ waren nicht aufzuweisen, konnten also nur in äusserst geringer Menge entstanden sein.

Die höchst auffällige Bildung von Isopropylalkohol lässt sich nur erklären durch Hydratation des Propylens oder durch Umlagerung der Gruppe $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2$—.

Isobuttersaures Kalium $(CH_3)_2CH \cdot COOK$ lieferte:

300 g Propylenbromid $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, entsprechend 62 g Propylen $CH_3 \cdot CH = CH_2$;

20 g Isopropylalkohol $(CH_3)_2CHOH$;

über 12 g Isobuttersäureisopropylester $(CH_3)_2CH \cdot COO \cdot CH(CH_3)_2$;

6 g eines zwischen 130° und 160° siedenden pfefferartig riechenden Oeles.

Das zu erwartende Paraffin, Isohexan $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3)_2$, war auch hier nicht entstanden.

Hamonet zieht aus diesen Ergebnissen nachstehende Folgerungen:

1. Die seit Kolbe's Versuchen fast durchweg als gültig angenommene Reaktionsgleichung für die Elektrolyse fettsaurer Alkalien

$$2\,C_nH_{2n+1}COO - = C_{2n}H_{4n+2} + 2\,CO_2$$

kann keine allgemeine Geltung beanspruchen, da oft keine oder fast keine Paraffine auftreten.

2. Das Olefin C_nH_{2n} nimmt bisweilen die erste Stelle unter den Produkten der Elektrolyse von fettsauren Alkalien $C_nH_{2n+1}COOK$ ein. (Für die Propionsäure, Buttersäure und Isobuttersäure war dies schon 1889 von Bunge, für die Propionsäure 1895 nochmals von Jahn nachgewiesen.) Die Reaktion verläuft im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_nH_{2n+1}COO - = C_nH_{2n+1}COOH + C_nH_{2n} + CO_2.$$

3. Es bildet sich immer Alkohol mit n-Kohlenstoffatomen, wenn die Säure deren n + 1 enthält; die Struktur des Alkohols ist nicht immer die erwartete. Auf die Bildung des Alkohols wird oft ein Drittel und mehr der Leistung des Stromes verwendet. Ob der Alkohol durch Verseifung des nach der Gleichung

$$2\,C_nH_{2n+1}COO - = C_nH_{2n+1}COOC_nH_{2n+1} + CO_2$$

auftretenden Esters entsteht, oder ob er durch Hydratation des Olefins sich bildet

$$C_nH_{2n} + H_2O = C_nH_{2n+1}OH,$$

bleibt unentschieden.

Eine nähere Untersuchung der bei der Elektrolyse auftretenden Substanzen von höherem Molekulargewichte fehlt noch.

Walker und Henderson hatten in einer früheren Veröffentlichung (Journ. Chemic. Society 67, 337) gezeigt, dass bei der Elektrolyse konzentrirter wässeriger Lösungen des Esterkaliumsalzes der Allokamphersäure als Hauptprodukte die Aethylester einer zweibasischen Säure $C_{16}H_{28}(COOH)_2$ und einer einbasischen Säure $C_8H_{13} \cdot COOH$ entstehen:

$$\text{a)}\quad 2\,C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\COO-\end{matrix} = 2\,CO_2 + C_{16}H_{28}\!<\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

$$\text{b)}\quad 2\,C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\COO-\end{matrix} = C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOH\end{matrix} + CO_2 + C_8H_{13} \cdot COOC_2H_5.$$

Bei weiterer Untersuchung (Journ. Chemic. Society **69.** 748 bis 759) hat sich ergeben, dass neben der als Allokampholytsäure bezeichneten, stark rechts drehenden ungesättigten Säure $C_8H_{13} \cdot COOH$ eine isomere Säure gebildet wird, welche schwach rechtsdrehend oder sogar linksdrehend ist; sie liefert bei 200° unter Kohlesäureabspaltung einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14}, welcher bei 120°—122° siedet und mit dem aus Kamphersäure dargestellten Laurolen identisch zu

sein scheint. Als weiteres Produkt der Elektrolyse von Allokamphersäureäthylesterkalium findet sich noch eine Ketonsäure $C_8H_{13}O \cdot COOH$ vom Schmelzpunkte 228°. Die Verfasser folgern aus ihren Beobachtungen, dass die Kamphersäure die Atomgruppe

$$\begin{array}{ll} \mathrm{H} & \mathrm{H} \\ \mathrm{HC}\text{——} & \mathrm{C \cdot COOH} \\ | & | \\ & \text{—}\mathrm{C \cdot COOH} \\ & | \end{array}$$

enthält. Von allen bisher für die Kamphersäure aufgestellten Strukturformeln genügt keine gleichzeitig dieser Bedingung und dem Gesammtverhalten der Säure in befriedigender Weise.

Falls die Alkalisalze der einbasischen Oxysäuren sich bei der Elektrolyse analog dem essigsauren Natrium verhielten, so waren als Hauptprodukte symmetrische Glykole zu erwarten:

$$2\,C_nH_{2n}(OH)COO — = C_{2n}H_{4n}(OH)_2 + 2\,CO_2.$$

Dies ist nun nach den Versuchen von Walker (Journ. Chem. Society **45.** 1278) im Allgemeinen nicht der Fall. Nur aus dem Kaliumsalz der Mandelsäure bildet sich in geringer Menge das erwartete Produkt, ein Gemenge von Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin: $2\,C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COO — = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 + 2\,CO_2$, in grösserer Menge jedoch Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$. Die Alkalisalze der Oxysäuren liefern neben vielerlei anderen Substanzen in der Hauptsache Aldehyde, selbst dann, wenn man durch Verätherung des alkoholischen Hydroxyls die Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs zu hindern versucht; so entsteht aus den Natriumsalzen der Glykolsäure $CH_2(OH) \cdot COOH$, des Glykolsäureäthyläthers $CH_2(OC_2H_5)COOH$ und der α-Milchsäure $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH$ wesentlich Acetaldehyd und es erscheint nicht ausgeschlossen, dass auch das Hydrobenzoin und Isohydrobenozin aus der Mandelsäure seine Entstehung der elektrolytischen Reduktion des ursprünglich erzeugten Benzaldehydes verdankt. (Man braucht nicht anzunehmen, dass die Aldehyde ein Produkt sekundärer Oxydation durch den an der Anode verfügbaren Sauerstoff sind, sondern kann ihre Bildung analog der des Aethylens aus der Propionsäure auffassen:

$$2\,CH_3 \cdot CH_2 \cdot COO — = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH + CO_2 + CH_2 = CH_2.$$
$$2\,CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COO — = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH + CO_2 + CH_3 \cdot CHO.$$

Anm. des Ref.)

Bekanntlich erleiden die Alkalisalze der einbasischen aromatischen Säuren keine der Zersetzung der Fettsäuren entsprechende Umwandlung durch den elektrischen Strom, sondern ihre Säureionen

regeneriren sich im Wesentlichen an der Anode zur Säure unter Entwicklung von Sauerstoff:

$$2C_6H_5 \cdot COO - + H_2O = 2C_6H_5 \cdot COOH + O.$$

Ganz untergeordnet bilden sich nebenbei noch Produkte tieferen Zerfalles, wie Acetylen, Kohlenoxyd und Kohlensäure, deren Menge mit steigender Temperatur des Elektrolyten zunimmt.

Löb ist es nun gelungen (Zeitschr. f. Elektrochem. **2.** 663 und **3.** 3), bei der Elektrolyse des benzoesauren Natriums mit starken Strömen eine bisher noch nicht beobachtete Substanz zu fassen, die meist nur in sehr geringer Menge auftritt. Er wendet einen von ihm konstruirten Apparat an, welcher „für sämmtliche organischen Elektrolysen, bei denen es sich nicht um Untersuchung von Gasen handelt, als der einzig geeignete erscheint“. Freilich ist dies etwas viel behauptet, aber der Apparat ist für manche Zwecke in der That sehr brauchbar und seine Herstellung sei deshalb hier beschrieben.

Auf einem flachen Teller *a* (Fig. 190) wird Paraffin geschmolzen und in das flüssige Paraffin zwei Bleicylinder *b* und *c* konzentrisch eingesetzt.

Der äussere, *b*, ist oben und unten offen, so dass er nach dem Aufsetzen auf den Teller einen Paraffinboden erhält; der zweite, *c*, ist schon vor dem Einsetzen unten mit einem Gummipfropfen abgeschlossen. Man lässt nun den Boden vollständig erstarren und fügt dann einen dritten Bleicylinder *d*, der gleichfalls unten mit einem Gummipfropfen verschlossen ist, ein, welcher also lose auf dem Boden des Bleicylinders *c* steht. Falls man mit trennenden Thonwandungen arbeiten will, setzt man in *c* einen unten geschlossenen Thoncylinder und in diesen den Bleicylinder *d*. Dass die Bleicylinder *c* und *d*, zwischen denen die Elektrolyse stattfinden soll, nicht mit dem Paraffin allein unten geschlossen werden, hat darin seinen Grund, dass bei einer Temperatur von etwas über 50° das Paraffin weich zu werden beginnt und der Apparat in Gefahr kommt, undicht zu werden. Die Stromzufuhr an den beiden als Elektroden dienenden Bleicylindern *c* und *d* geschieht durch drei auf dem oberen Rande eines jeden Cylinders symmetrisch angeordnete Kupferdrähte, welche oberhalb der Anlöthungsstellen zusammengeführt werden. Dadurch, dass der Strom an drei Stellen des Randes gleichzeitig eintritt, wird eine symmetrische Anordnung der Stromlinien auf den Cylinderoberflächen erzielt. Das Wichtigste an dem Apparate ist nun die Möglichkeit einer gleichmässigen Kühlung des Elektrolysenraumes, welche folgendermaassen erreicht wird.

Wie gesagt, findet die Elektrolyse in dem Raume zwischen den Cylindern *c* und *d* statt. Durch einen zweifach durchbohrten Gummipropfen wird der Cylinder *d* geschlossen. Durch die eine Durchbohrung geht ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr *e* bis fast auf den Boden des Cylinders, während aus der zweiten Oeffnung, kurz unter dem Gummipfropfen beginnend, ein zweites Rohr *f* in zweimal rechtwinkliger Biegung so aufsteigt, dass es über den Elektrolysenraum

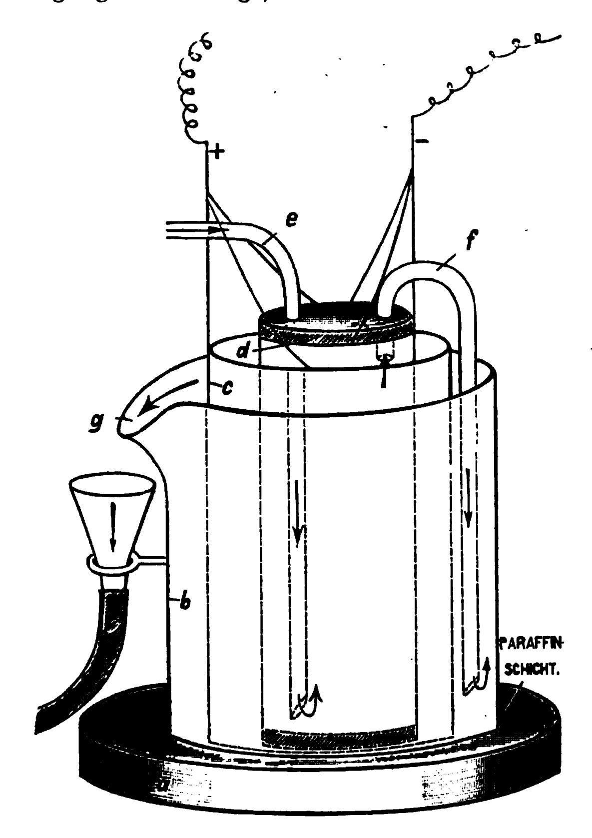


Fig. 190.

hinweg in den Bleicylinder *b* bis nahe zum Boden reicht. Der Bleicylinder *b* hat einen kleinen Ausfluss *g*, welcher 2 cm tiefer als der Rand des Cylinders liegt. Das Glasrohr *e* wird mit der Wasserleitung in Verbindung gebracht, das Kühlwasser steigt nach Füllung des innersten Cylinders durch die Röhre *f* in den Cylinder *b*, füllt diesen mit Wasser, fliesst durch den Ausfluss *g* in konstantem Strome ab und wird durch einen mit Gummischlauch versehenen Trichter in das Abflussbecken geführt.

Der Elektrolysenraum ist also von beiden Seiten stets von Wasser umgeben, welches bei der guten Wärmeleitung des Bleies für ausreichende Kühlung sorgt. Selbst bei 40 und mehr Ampère steigt die Temperatur der Elektrolysenflüssigkeit nicht über 50° C.

Zur Bestimmung der Grösse der Elktrodenoberflächen bei der Ausführung der Elektrolyse dienen folgende Angaben. Der äussere Durchmesser des innersten Bleicylinders beträgt 5,5 cm, der innere Durchmesser des Cylinders *c* genau 10 cm. Bei Einfüllen von 500 ccm Flüssigkeit waren die beiden als Elektroden dienenden Cylinder in einer Höhe von 9 cm benetzt. Daraus berechnet sich nach der Formel $O = 2\pi r h$ für den inneren Bleicylinder eine Elektrodenoberfläche von 155,51 qcm, für den zweiten eine solche von 282,74 qcm bei 500 ccm Flüssigkeit. Nimmt man einen aliquoten Theil der Flüssigkeitsmenge, so ändert sich die Oberfläche in derselben Weise. Für 100 ccm Lösung betragen z. B. die wirksamen Elektrodenoberflächen den fünften Theil der oben erwähnten, also 31,1 bezw. 56,55 qm.

In dem beschriebenen Apparate geschieht die Elektrolyse des benzoësauren Natriums folgendermaassen:

100 g Benzoesäure werden in 350 ccm Wasser, das 40 g Natriumhydroxyd enthält, gelöst und die klare Lösung in den Elektrolysenraum des Apparates gebracht. Der letztere wird sodann mit der Wasserleitung in Verbindung gesetzt und der Zufluss des Wassers so regulirt, dass ein kräftiger Strahl aus dem äussern Cylinder durch das Trichterchen abfliesst. Die Kühlung muss während des ganzen Versuches im Gange bleiben; ein in dem Elektrolyten befindliches Thermometer darf nicht mehr als 40° C. anzeigen. Nun wird der Strom geschlossen und so lange regulirt, bis das Voltmeter eine Spannung von 6—7 Volt anzeigt; das Ampèremeter steigt bei dieser Schaltung auf 30 Ampère. Man wählt den innern Cylinder als negativen Pol.

Die genauen Daten für diesen Versuch sind also:

Menge der Lösung 350 ccm.
Temperatur $\leqq$ 40° C.
Oberfläche der Kathode 143,5 qcm.
Oberfläche der Anode 197,9 qcm.
Spannung zwischen den Elektroden 6—7 Volt.
Stromdichte an der Kathode (Ampère für 1 qm) 2090 Ampère.
Stromdichte an der Anode 1511 Ampère.
Direkt abgelesene Intensität 30 Ampère.

Nach kurzer Zeit steigt die Temperatur auf 40° C., während die Lösung unter starkem Schäumen sich braun zu färben beginnt, aber vollständig klar bleibt. Eine mit der Pipette herausgenommene Probe giebt, mit Salzsäure versetzt, einen dicken Niederschlag von unveränderter Benzoesäure. In später herausgehobenen Proben ist derselbe geringer und nach 4—5 Stunden bemerkt man bereits, dass der grösste Theil der angewandten Benzoesäure durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird.

Nach einer solchen Dauer des Versuches ist es zweckmässig, denselben zu unterbrechen, da sonst ein zu grosser Theil der Substanz zu Kohlensäure oxydirt wird. Man hebert die klare, stark alkalische, dunkelbraune Lösung aus dem Elektrolysenraume des Apparates in einen grossen Kolben, verdünnt stark mit Wasser und säuert mit Salzsäure an, wobei der grösste Theil der unveränderten Benzoesäure ausfällt. Letztere wird in einem grossen Schütteltrichter mit Aether aufgenommen und die hellbraune, klare, wässrige Schicht auf dem Wasserbade in einer Schale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in heissem absoluten Alkohol suspendirt, von ungelöstem Kochsalz abfiltrirt, der Alkohol verjagt und die gelbbraune zurückbleibende Substanz auf einen Thonteller gebracht, auf welchem sie in weissen Krystallen antrocknet. Aus wenig heissem Alkohol erhält man den Körper in grossen, perlmutterglänzenden Blättern, welche im Trockenschrank bei 100° ihren Glanz verlieren. Die Ausbeute beträgt etwa 1 g, also nur etwa 1 % des Ausgangsmaterials. Durch die Analyse wurde nachgewiesen, dass die Substanz eine Natriumverbindung von der empirischen Formel $C_5H_5O_6Na$ ist; die Aufklärung der Struktur bleibt der eingehenden chemischen Untersuchung vorbehalten.

Eine Untersuchung der bei der Elektrolyse des Natriumbenzoats auftretenden Gase bestätigte die Angaben von von Bourgoin (Bull. de la Soc. chimique, 9, 431) und von Brester (Jahresber. f. Chem. 1866, 87). Den verwendeten Apparat zeigt Fig. 191.

Als Elektrolyt diente eine Lösung von 150 g benzoesaurem Natrium in 220 ccm Wasser; durch den verwendeten Strom von 4 Ampère bei 17 Volt Badspannung geräth die Lösung bald ins Sieden und entwickelt reichlich Gas, welches eine Mischung von viel Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure mit wenig Kohlenoxyd und Acetylen darstellt; in geringer Menge bildet sich auch Benzaldehyd. Diphenyl oder ein anderer aromatischer Kohlenwasserstoff tritt unter keinen Umständen auf, ebensowenig Fettsäuren, welche sonst gewöhnlich bei solchen tiefgreifenden Oxydationen zu entstehen pflegen.

C. Schall (Zeitschrift für Elektrochemie 2. 475) hat bei der Elektrolyse von xanthogensaurem Kalium das zu er-

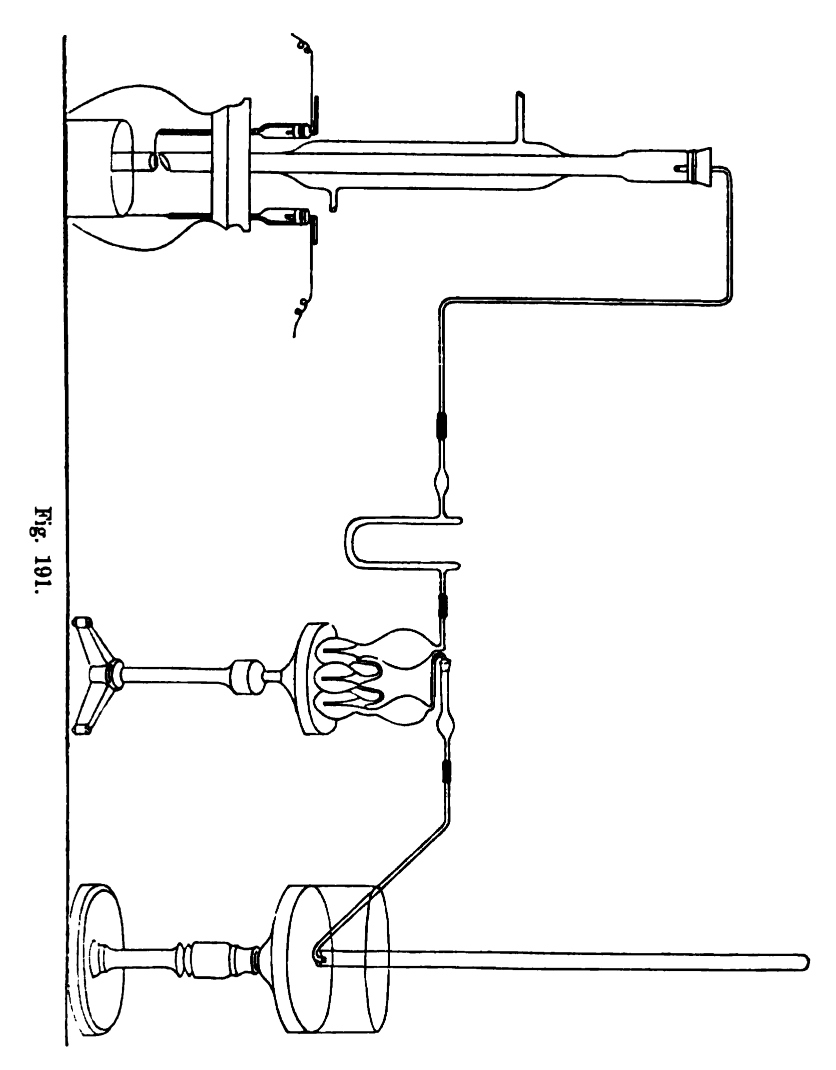


Fig. 191.

wartende Xanthogensupersulfid (Aethyldioxysulfocarbonat) erhalten:

$$2CS\begin{array}{l}\diagup OC_2H_5\\ \\ \diagdown S-\end{array} = CS\begin{array}{l}\diagup OC_2H_5 \qquad C_2H_5O\diagdown\\ \\ \diagdown S\text{————————}S\diagup\end{array}CS.$$

5—7 Theile xanthogensaures Kalium, gelöst in 10 Theilen Wasser, wurden in eine Platinschale gegeben, die als Kathode mit einer nutz-

baren Oberfläche von 40—50 qcm diente; die Anode bestand aus einer Spirale eines Platindrahtes von 1 mm Durchmesser und 135 mm Länge. Bei einer Stromstärke von 1,5—3 Ampère hatte sich reichlich ein gelbes Oel ausgeschieden, welches durch Abheben von der Mutterlauge getrennt, nach dem Erstarren zwischen Fliesspapier abgepresst und schliesslich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Die Substanz erwies sich als identisch mit dem schon früher auf anderem Wege, nämlich durch die Einwirkung von Jod, aus Kaliumxanthogenat erhaltenen Xanthogensupersulfid.

Unter geeigneten Bedingungen entsteht, wie E. J. Constam und A. v. Hansen (Zeitschr. f. Elektrochemie 3. 137) gefunden haben, bei der Elektrolyse von kohlensaurem Kalium das Kaliumsalz der Ueberkohlensäure, ein Vorgang, der durchaus analog ist der Bildung des überschwefelsauren Kaliums bei der Elektrolyse des Kaliumsulfates:

$$2\,O_2S\begin{matrix}\diagup O- \\ \diagdown OK\end{matrix} = O_2S\begin{matrix}\diagup O & \text{———} & O\diagdown \\ \diagdown OK & & KO\diagup\end{matrix}SO_2.$$

$$2\,OC\begin{matrix}\diagup O- \\ \diagdown OK\end{matrix} = OC\begin{matrix}\diagup O & \text{———} & O\diagdown \\ \diagdown OK & & KO\diagup\end{matrix}CO.$$

Da man bei sehr niederer Temperatur und gleichzeitig mit konzentrirten Lösungen arbeiten muss, so hat einstweilen nur das Kaliumcarbonat sich als genügend löslich erwiesen, während mit anderen, schwerer löslichen Carbonaten die Gewinnung von Percarbonaten noch nicht gelungen ist. Eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Kalium wird bei einer tiefer als -10^0 liegenden Temperatur zwischen Platinelektroden unter Anwendung einer Thonzelle elektrolysirt. Ohne deutlichen Einfluss kann die Anodenstromdichte von 1 Ampère bis 300 Ampère auf 1 qdcm schwanken; die sehr schwache Sauerstoffentwicklung an der Anode deutet darauf hin, dass die Bildung des Kaliumpercarbonates ziemlich vollkommen vor sich geht. Nach einiger Zeit erhält man eine erhebliche Menge eines in der Anodenflüssigkeit suspendirten, himmelblauen Salzes, welches man rasch auf einem Filter absaugt, ohne es auszuwaschen auf Thonplatten streicht und schliesslich im Exsikkator über Phosphorpentoxyd trocknet; dabei verliert das anfänglich blaue Salz seine Farbe und wird nahezu weiss.

So dargestelltes Kaliumpercarbonat ist ein bläulichweisses, äusserst hygroskopisches und in Wasser sehr leicht lösliches, amorphes Pulver, das stets beträchtliche Mengen Kaliumbicarbonat und Kaliumcarbonat als Verunreinigung enthält. Durch eingehende analytische Untersuchung des Gemenges ist der Nachweis geführt, dass die darin enthaltene oxydirend wirkende Substanz Kaliumpercarbonat sein muss,

und festgestellt, dass auf 100 Gewichtstheile 60—80 Theile überkohlensaures Kalium, 12—24 Theile saures kohlensaures Kalium und 8—12 Theile neutrales kohlensaures Kalium kommen.

Kaliumpercarbonat zerfällt bei gelindem Erwärmen im Sinne der Gleichung:

$$K_2C_2O_6 = K_2CO_3 + CO_2 + O;$$

mit Wasser von Zimmerwärme entwickelt es Sauerstoff:

$$K_2C_2O_6 + H_2O = 2KHCO_3 + O,$$

während es in eiskaltem Wasser fast unzersetzt löslich ist.

Oxydirbaren Substanzen gegenüber verhält sich das Salz wie ein Oxydationsmittel; es treibt aus Jodkaliumlösung Jod aus, entfärbt Indigolösung und bleicht Gespinnstfasern. Schwefelblei wird rasch zu Bleisulfat oxydirt:

$$PbS + 4K_2C_2O_6 = PbSO_4 + 4K_2CO_3 + 4CO_2.$$

Mit verdünnter Kalilauge setzt sich das Percarbonat selbst bei -2^0 um in Carbonat und Wasserstoffsuperoxyd:

$$OC{<}{\begin{matrix}O\text{——}O\\OK\quad KO\end{matrix}}{>}CO + 2KOH = 2OC{<}{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}} + H_2O_2;$$

ähnlich reagirt verdünnte Schwefelsäure:

$$K_2C_2O_6 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CO_2 + H_2O_2.$$

In gewissen Fällen wirkt jedoch das überkohlensaure Kalium auch als Reduktionsmittel; so reduzirt es die Superoxyde des Mangans und des Bleis unter heftiger Sauerstoffentwicklung:

$$MnO_2 + K_2C_2O_6 = MnCO_3 + K_2CO_3 + O_2;$$
$$PbO_2 + K_2C_2O_6 = PbCO_3 + K_2CO_3 + O_2.$$

Daraus ziehen die Entdecker der Substanz den sonderbaren Schluss: „Dieses Verhalten des Körpers charakterisirt ihn als das Carbonat eines richtigen Holoxyds, des Kaliumsuperoxyds“, trotzdem sie selbst auf Grund ihrer Versuche die Formel

$$OC{<}{\begin{matrix}O\text{——}O\\OK\quad KO\end{matrix}}{>}CO$$

aufstellen und damit die Verbindung als das Kaliumsalz der Ueberkohlensäure ansprechen.

2. Elektrolytische Reduktions- und Oxydationsverfahren.

Im Vordergrunde des Interesses stehen immer noch die Vorgänge bei der **elektrolytischen Reduktion** aromatischer Nitrokörper, sowohl vom theoretischen wie vom praktischen Standpunkte aus.

Löb (Zeitschr. f. Elektroch. **2.** 529 und **3.** 45) erläutert eine auf elektrolytische Dissociationsverhältnisse gegründete Theorie der Reduktion aromatischer Nitrokörper, welche erklärt, weshalb in alkalischer Lösung Azoxy- und Azokörper, in saurer Lösung Hydrazo- und Amidokörper erhalten werden, einerlei ob man auf rein chemischem oder auf elektrochemischem Wege reduzirt. Er nimmt an, dass in Gegenwart von Wasser aus der Nitrogruppe $-N\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessgtr O}{\lessgtr O}$ sich die Gruppe $-N\genfrac{}{}{0pt}{}{\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}}{\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}}$ bildet. Dieser Gruppe werden durch Metalle, also Basenbildner, die Hydroxyle der Reihe nach entzogen, es entstehen die Gruppen $-\overset{\diagup O \diagdown}{N-N}-$ und $-N=N-$, welche für Azoxy- und Azoverbindungen charakteristisch sind; damit ist die spezifisch alkalische Reduktion zu Ende; liegt aber ein Metall vor, welches Wasser zersetzt, so kann der in Folge von Wasserzersetzung zur Verfügung gestellte Wasserstoff eine Wasserstoffaddition und damit eine Umwandlung der Azogruppe $-N=N-$ in die Gruppen $-NH-NH-$ und $-NH_2$, also die Bildung von Hydrazo- und Amidokörpern herbeiführen. In saurer Lösung dagegen steht von Anfang bis zu Ende der Reaktion immer nur Wasserstoff zur Verfügung und indem dieser nun nicht nur die Rolle des Metalles spielt und die Hydroxylgruppen in Gestalt von Wasser wegnimmt, sondern auch zugleich die Additionsreaktionen vollendet, führt er von den Nitrokörpern gewöhnlich unmittelbar zu Hydrazo- und Amidokörpern. In alkalischer Lösung findet also ein Wechsel des Reduktionsmittels statt, welcher das Erhalten von Zwischenprodukten erleichtert, in saurer Lösung nicht.

Diese Theorie giebt zwar eine ziemlich befriedigende Erklärung der beobachteten Thatsachen, macht aber unbewiesene Voraussetzungen. Eine Stütze für seine Anschauungen findet Löb in seinen Versuchen über die Reduktion der drei Nitrobenzoesäuren durch Elektrolyse ihrer alkalischen Lösungen (Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 532). Wenn man die Reaktion unterbricht, sobald Wasserstoffentwicklung an der Kathode auftritt, so erhält man aus der m-Nitrobenzoesäure $\underset{(3)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{COOH}$ die m-Azobenzoesäure

$$\underset{(1)}{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{N} = \underset{(3)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{COOH},$$

aus der p-Nitrobenzoesäure $\underset{(4)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{COOH}$ die p-Azobenzoe-

säure $\underset{(1)}{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{N} = \underset{(4)}{N} \cdot C_6N_4 \cdot \underset{(1)}{COOH}$ in nahezu quantitativer Ausbeute; die o-Nitrobenzoesäure $\underset{(2)}{NO_2} . C_6H_4 . \underset{(1)}{COOH}$ dagegen liefert ein Gemisch aus o-Azoxybenzoesäure

$$\underset{(1)}{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{N} \overset{O}{—} \underset{(2)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{COOH}$$

— etwa 50 % vom Gewichte des Ausgangsmaterials — und o-Hydrazobenzoesäure $\underset{(1)}{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{NH} — \underset{(2)}{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{COOH}$ — 5—10 % — aber, bei Einhaltung der später angegebenen Versuchsbedingungen, keine o-Azobenzoesäure $\underset{(1)}{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{N} = \underset{(2)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{COOH}$. Dies lässt sich verstehen durch die Annahme, dass die o-Nitrobenzoesäure, schwer reduzirbar durch Natrium, neben viel o-Azoxybenzoesäure wenig o-Azobenzoesäure ergiebt; der an der Kathode sekundär zur Verfügung gestellte Wasserstoff vermag die Azoxysäure nicht weiter zu verändern, wohl aber die Azosäure in Hydrazosäure überzuführen, so dass im Endprodukt o-Azoxybenzoesäure und o-Hydrazobenzoesäure ohne die dazwischen liegende Reduktionsstufe, die o-Azobenzoesäure, enthalten sind.

Die Versuche wurden alle unter genau denselben Bedingungen angestellt. 5 g Säure wurden in 100 ccm Wasser, welches 5 g Natriumhydrat enthielt, aufgelöst und die Flüssigkeit in einen porösen Thoncylinder gefüllt, der in ein etwas weiteres Becherglas gesetzt wurde. Letzteres wurde gleichfalls mit verdünnter Natronlauge gefüllt. Als negative Elektrode wurde ein kleiner Platincylinder (10 cm Höhe, 3 cm Durchmesser) auf den Boden des Thoncylinders gesetzt, während eine runde Platinscheibe den positiven Pol bildete. Sämmtliche Elektrolysen wurden bei Zimmertemperatur vollzogen; als Zeichen der beendigten Reaktion wurde der Eintritt von Wasserstoffentwicklung angesehen. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorbatterie, welche unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen bei 6—6,5 Volt Elektrodenspannung 1—1,3 Ampère lieferte. Bei den oben angegebenen Substanzmengen ist die Elektrolyse in 8—10 Stunden beendet.

Unter den nämlichen Versuchsbedingungen reduzirt, liefert o-Nitrophenol $\underset{(2)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{OH}$ keine Azoverbindungen, sondern o-Amidophenol $\underset{(2)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{OH}$ und zwar in guter Ausbeute.

Die von Gattermann entdeckte, theoretisch und praktisch gleich wichtige elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols zu p-Amidophenol hat sich einer weiten Verallgemeinerung fähig erwiesen (dieses Jahrbuch **1.** 244—246 und **2.** 250—252). Schon in seiner ersten Ver-

öffentlichung hierüber (Berl. Ber. 26, 1847) hatte Gattermann die Reaktion erklärt durch Reduktion des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin und Umlagerung dieser Substanz durch die Schwefelsäure zu p-Amidophenol im Sinne des Schemas:

$$\begin{array}{c} NO_2 \\ H\bigcirc H \\ H\bigcirc H \\ H \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} NHOH \\ H\bigcirc H \\ H\bigcirc H \\ H \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} NH_2 \\ H\bigcirc H \\ H\bigcirc H \\ OH. \end{array}$$

Da die Ausbeuten gewöhnlich nicht sehr gut sind und anscheinend neben p-Amidophenol stets Anilin auftritt, so führte Elbs eine Reihe von Versuchen aus (Zeitschr. f. Elektrochem. **2.** 472), um durch Aenderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute zu verbessern und Aufschluss über die Entstehung des Anilins zu erhalten.

Bei dem Gattermann'schen Verfahren spielt die Schwefelsäure eine dreifache Rolle: sie dient als Leiter des Stromes, als Mittel zur molekularen Umlagerung des ursprünglichen Reduktionsproduktes und als Lösungsmittel; nur der letzte Zweck erfordert eine beträchtliche Menge Schwefelsäure und die Vermuthung liegt nahe, dass die grosse Masse konzentrirter Schwefelsäure die Ursache der geringen Ausbeute an dem gewünschten Reduktionsprodukte sei. Als Lösungsmittel schien vor allem Essigsäure verschiedener Konzentration geeignet und in der That besserten sich durch diese Abänderung des Gattermannschen Verfahrens die Ausbeuten erheblich; mit der Zunahme des p-Amidophenols hielt jedoch auch die des Anilins gleichen Schritt, so dass das Anilin nicht wohl als Nebenprodukt, sondern als normales Reduktionsprodukt gelten darf. Verwendet man statt einer Kathode aus Platin eine aus Blei, so steigt von vornherein die Bildung von Anilin und bei langer Versuchsdauer nimmt die Ausbeute an p-Amidophenol wenig, an Anilin stark zu.

Es war nun zwischen zwei Möglichkeiten zu entscheiden; entweder bildet sich das Anilin nachträglich durch weitere Reduktion des p-Amidophenols — eine von vornherein unwahrscheinliche Annahme — oder die Bleielektroden veranlassen die Reduktion des Nitrobenzols unmittelbar zu Anilin. Ein Versuch bewies, dass p-Amidophenol nicht zu Anilin reduzirt wird, wenn man ohne Aenderung der sonstigen Versuchsbedingungen das Nitrobenzol durch p-Amidophenol ersetzt. Demgemäss musste bei Anwendung einer Platinkathode bei längerer Versuchsdauer zwar die Ausbeute an Anilin, mindestens in gleichem Verhältniss jedoch auch die an p-Amidophenol zunehmen, eine Folgerung, die thatsächlich ihre Bestätigung fand.

Man wird sich also vorzustellen haben, dass der an der Bleikathode auftretende Bleischwamm das Nitrobenzol zu Anilin reduzirt, ohne dass nennenswerthe Mengen von Bleisulfat zu finden sind, weil dasselbe fortwährend durch die ankommenden Wasserstoff-Ionen wieder in Bleischwamm zurückverwandelt wird. Es ist dieser Vorgang analog dem früher von Elbs (Chemiker-Ztg. **17.** [1893] 209) veröffentlichten, wonach eine mit Schwefelsäure angesäuerte wässerig-alkoholische Lösung von Nitrobenzol bei Anwendung einer Zinkkathode Anilin liefert, ohne dass erhebliche Mengen Zinksulfat auftreten, während an einer Platinkathode unter ähnlichen Bedingungen kein Anilin, sondern Azoxybenzol und Hydrazobenzol beziehungsweise Benzidin sich bildet, wie Haeussermann (Chemiker-Ztg. **17.** [1893] 129) festgestellt hat.

Da nach unseren derzeitigen Kenntnissen an einer Platinkathode aus Nitrobenzol sich kein Anilin direkt bildet, bei der Darstellung des p-Amidophenols aus Nitrobenzol aber unter allen Umständen beträchtliche Mengen Anilin entstehen, so drängte sich die Frage auf, ob die für die Bildung des p-Amidophenols aus Nitrobenzol von Gattermann gegebene und wohl allgemein angenommene Erklärung dem thatsächlichen Verlaufe der interessanten Reaktion vollkommen entspricht. Denn es ist ein anilinfreies Amidophenol zu erwarten, wenn der Weg vom Nitrobenzol zum p-Amidophenol über das Hydroxylamin führt. Da bei den Versuchen gefunden wurde, dass anfänglich auch Azoxybenzol sich bildet, welches aber bei länger fortgesetzter Reaktion wieder verschwindet, so lag die Vermuthung nahe, dass die Umwandlung des Nitrobenzols in p-Amidophenol mehr oder weniger über das Azoxybenol gehe, welches durch die Schwefelsäure in p-Oxyazobenzol umgelagert und dann durch Wasserstoffanlagerung in Anilin und p-Amidophenol gespalten würde, ein Vorgang, den das folgende Schema veranschaulicht:

```
                  /O\
  NO2          N------N          N====N           NH2      NH2
 H/\H       H/\H   H/\H       H/\H  H/\H        H/\H     H/\H
 H\/H  -->  H\/H   H\/H  -->  H\/H  H\/H   -->  H\/H  +  H\/H
   H           H      H          H    OH           H       OH .
```

Diese Vermuthung wurde experimentell geprüft, jedoch nicht bestätigt (Elbs, Zeitschr. f. Elektrochemie **3.** 48); denn unter denselben Bedingungen, wo Nitrobenzol reichlich p-Amidophenol liefert, bilden sich aus Azoxybenzol keine nennenswerthen Mengen dieses Körpers.

Inzwischen sind auch von Löb indirekte und von Gattermann direkte Belege dafür beigebracht worden, dass im Wesentlichen Phenylhydroxylamin als Zwischenprodukt angenommen werden muss.

Löb (Zeitschr. f. Elektrochemie **3.** 46) hat gefunden, dass bei der Suspension von Nitrobenzol in rauchender Salzsäure oder Lösung in alkoholischer Salzsäure oder in Gemischen von Salzsäure und Essigsäure bei elektrolytischer Reduktion p- und o-Chloranilin erhalten werden; durch Bromwasserstoffsäure werden die entsprechenden Bromaniline gebildet.

Diese elektrolytische Substitution kann in zweierlei Art verlaufen. Entweder

1. $C_6H_5NO_2 + 4H + HCl = C_6H_5NHCl + 2H_2O$.
2. $C_6H_5NHCl = {}^{o-}_{p-}C_6H_4ClNH_2$.

oder

1. $C_6H_5NO_2 + H_2 = C_6H_5\overset{\diagup O \diagdown}{N - N} - C_6H_5 + H_2O$.
2. $C_6H_5\overset{\diagup O \diagdown}{N - N}C_6H_5 = C_6H_5N = NC_6H_4(OH)$.
3. $C_6H_5N = NC_6H_4OH + 2HCl = C_6H_5NHCl$
$+ HClNC_6H_4(OH) = C_6H_4ClNH_2 + C_6H_3(OH)ClNH_2$.

Die erste Bildungsweise entspricht der Gattermannschen Auffassung, die zweite der von Elbs geäusserten Vermuthung. Dass es nicht gelungen ist, ein Chloramidophenol im Reaktionsgemisch nachzuweisen, spricht für die Richtigkeit des ersten Bildungsschemas.

Das Phenylchloramin lagert sich unter dem Einfluss der Reagentien in o- und p-Chloranilin um. Zwei Beobachtungen sprechen sehr für diese Bildung; erstens enthält die unter Kühlung elektrolysirte Lösung einen äusserst zersetzlichen Körper, welcher durch Natronlauge in festen weissen Partikeln gefällt wird, sich aber so schnell verändert, dass er noch nicht untersucht werden konnte. Er verwandelt sich in kurzer Zeit in ein Oel, das aus o- und p-Chloranilin besteht. Dass dieser zersetzliche Körper das in der Amidogruppe substituirte Anilin darstellt, ist ferner wahrscheinlich, wenn man in Erwägung zieht, dass es Bender (Berl. Ber. **19.** 2272) gelungen ist, das Acetylderivat des in der Amidogruppe substituirten Anilins darzustellen und zu isoliren

$$C_6H_5NCl \cdot CO \cdot CH_3$$

und dass dieser Körper äusserst leicht in das im Kern gechlorte Anilin übergeht.

Gattermann (Berl. Ber. **29.** 3040) hat den direkten Beweis der intermediären Bildung von Phenylhydroxylamin dadurch erbracht, dass er dem Reduktionsgemisch von vornherein Benzaldehyd zusetzte und das Kondensationsprodukt von Phenylhydroxylamin mit Benzal-

dehyd erhielt, welches schon früher von Bamberger (Berl. Ber. **27.** 1556) aus Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd dargestellt worden ist:

$$C_6H_5 \cdot N\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{H} + OCH \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot N\overset{O}{\frown}CH \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Eine Mischung von 18 g Nitrobenzol mit 20 g Benzaldehyd wurde in 40 g Eisessig gelöst, mit 40 g konzentrirter Schwefelsäure versetzt und in einer mit einem Platinblech als Kathode versehenen Thonzelle reduzirt. Die Anodenflüssigkeit bestand aus einem Gemische von 3 Raumtheilen konzentrirter Schwefelsäure und 1 Raumtheil Wasser. Bei einer Badspannung von 5 bis 6 Volt betrug die Stromstärke 1 bis 2 Ampère; während der Elektrolyse, welche einen Tag dauerte, wurde mit Wasser gekühlt. Beim Ausgiessen der Kathodenflüssigkeit auf Eis schied sich ein farbloser, krystalliner Niederschlag aus, welcher sich nach dem Abpressen auf Thon und Umkrystallisiren aus Alkohol als reines Benzylidenphenylhydroxylamin vom Schmelzpunkt 108°—109° erwies. Durch Erhitzen mit Säuren spaltete sich die Substanz in Benzaldehyd und p-Amidophenol:

$$C_6H_5 \cdot N\overset{O}{\frown}CH \cdot C_6H_5 + H_2O = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{NH_2} + C_6H_5 \cdot CHO.$$

Unter ähnlichen Versuchsbedingungen entstand aus o-Nitrotoluol und Benzaldehyd Benzyliden-o-Tolylhydroxylamin

$$C_6H_5 \cdot CH\overset{O}{\frown}N \cdot \underset{(1)\quad(2)}{C_6H_4 \cdot CH_3},$$

aus m-Nitrotoluol Benzyliden-m-Tolylhydroxylamin

$$C_6H_5 \cdot CH\overset{O}{\frown}N \cdot \underset{(1)\quad(3)}{C_6H_4 \cdot CH_3},$$

aus p-Nitrotoluol Benzyliden-p-Tolylhydroxylamin

$$C_6H_5 \cdot CH\overset{O}{\frown}N \cdot \underset{(1)\quad(4)}{C_6H_4 \cdot CH_3},$$

aus Nitro-p-Xylol Benzyliden-p-Xylylhydroxylamin

$$C_6H_5 \cdot CH\overset{O}{\frown}N \cdot \underset{(1)\quad(2.5)}{C_6H_3(CH_3)_2},$$

aus m-Nitrobenzoesäure Benzyliden-m-Hydroxylaminbenzoesäure

$$C_6H_5 \cdot CH\overset{O}{\frown}N \cdot \underset{(1)\quad(3)}{C_6H_4 \cdot COOH}.$$

Durch diese Ergebnisse ist der Mechanismus der Gattermannschen Reaktion festgestellt.

Reduzirt man Nitroaldehyde, so entstehen nach den Versuchen Gattermanns (Berl. Ber. **29.** 3037) Aldehydophenylhydroxylamine,

welche sich jedoch sofort mit noch vorhandenem Nitroaldehyd zu Nitrobenzylidenaldehydophenylhydroxylaminen kondensiren:

$$1. \quad C_6H_4<\begin{matrix}CHO\\NO_2\end{matrix} + 4H = H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}CHO\\NHOH\end{matrix}.$$

$$2. \quad C_6H_4<\begin{matrix}CHO\\NHOH\end{matrix} + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$$

$$= H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}CHO\\N\overset{O}{\frown}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2.\end{matrix}$$

Diese Kondensationsprodukte sind leicht in guter Ausbeute zu gewinnen, nur muss man sorgfältig darauf Acht geben, dass die Reaktion nicht noch weiter geht. Denn das oben formulirte Endprodukt ist ja seinerseits auch wieder ein Nitroaldehyd; es steht also nichts im Wege, dass die Nitrogruppe desselben wiederum zum Hydroxylaminrest reduzirt wird und dass sich dieser von Neuem mit einem zweiten Molekül des erst erhaltenen Körpers oder vielleicht mit einem Molekül noch nicht reduzirten Nitroaldehydes unter Wasseraustritt kondensirt, ein Vorgang, der sich abermals von Neuem wiederholen kann. In der That bilden sich bei zu langer Einwirkung des Stromes derartige höhermolekulare Körper.

Um aus p-Nitrobenzoaldehyd $\underset{(4)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CHO}$ das p-Nitrobenzyliden-p-Aldehydophenylhydroxylamin

$$\underset{(1)}{CHO} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{N}\overset{O}{\frown}\underset{(1)}{C} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NO_2}$$

zu erhalten, löst man 10 g p-Nitrobenzaldehyd in 150 g reiner konzentrirter Schwefelsäure, reduzirt in bekannter Weise mit einem Strome von 2 bis 3 Ampère bei 5 bis 6 Volt Badspannung während 4 Stunden. Durch Wasserzusatz fällt ein gelber, wesentlich aus dem primären Kondensationsprodukte bestehender Niederschlag aus, welchen man gut mit Wasser auswäscht, auf Thon abpresst, dann mit kaltem Aether auszieht und schliesslich aus Pyridin, das die höhermolekularen Beimengungen ungelöst zurücklässt, umkrystallisirt. Die so gewonnene reine Substanz krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 224° schmelzen.

Auf die nämliche Weise erhält man aus m-Nitrobenzaldehyd $\underset{(3)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CHO}$ das m-Nitrobenzyliden-m-Aldehydophenylhydroxylamin $\underset{(1)}{CHO} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{N}\overset{O}{\frown}\underset{(1)}{CH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{NO_2}$, gelbgraue krystalline Körner, die bei 191° schmelzen.

Bei der Reduktion einiger aromatischer Nitroketone gewann Gattermann (Berl. Ber. **29.** 3034) die zu erwartenden Abkömmlinge

des p-Amidophenols. Es wurde jeweils eine Lösung von 10 g des Ketons in 150 g konzentrirter Schwefelsäure auf bekannte Art elektrolytisch während eines Tages reduzirt.

Das m-Nitroacetophenon $\underset{(3)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CO} \cdot CH_3$ liefert das Amidooxyacetophenon

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ H \bigcirc H \\ H \bigcirc CO \cdot CH_3, \\ OH \end{array}$$

goldgelbe, bei 110° schmelzende Blätter, welche sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe lösen.

Aus m-Nitrobenzophenon $\underset{(3)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CO} \cdot C_6H_5$ entsteht das Amidooxybenzophenon

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ H \bigcirc H \\ H \bigcirc CO \cdot C_6H_5, \\ OH \end{array}$$

grosse, orangerothe, tafelförmige Krystalle, welche bei 107° schmelzen und sich in Alkalien lösen.

m-Nitrophenyl-p-Tolylketon $\underset{(3)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CO} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3}$ liefert das Amidooxyphenyl-p-Tolylketon

$$\begin{array}{ccc} OH & & H \\ H \bigcirc & — CO — & \bigcirc H \\ H \bigcirc H & & H \bigcirc CH_3, \\ NH_2 & & H \end{array}$$

goldgelbe, bei 93° schmelzende und in Alkalien lösliche Nadeln.

Hydrirung von Pyridinbasen durch elektrolytischen Wasserstoff hat Ahrens ausgeführt (Zeitschr. f. Elektrochem. **2.** 577, 580 und 581).

Wird Pyridin in etwa der zehnfachen Menge 10%iger Schwefelsäure gelöst und in einer von 10%iger Schwefelsäure umgebenen Thonzelle mit einer Bleikathode und einer Stromdichte von $D_{100} = 12$ Ampère elektrolysirt, so beobachtet man bei normalem Reaktionsverlaufe längere Zeit gar keine Wasserstoffentwicklung; erst allmählich nimmt dieselbe zu und wird schliesslich sehr stürmisch. Die Temperatur steigt bis gegen 55°. Wird die Reaktion nicht zu früh unterbrochen, so gelingt es, fast alles Pyridin zu reduziren und etwa 95% der Theorie an Piperidin zu gewinnen.

$$\begin{array}{c} H \\ H \bigcirc H \\ H \bigcirc H \\ N \end{array} + 6\,H = \begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \bigcirc H_2 \\ H_2 \bigcirc H_2 \\ N \\ H \end{array}.$$

Da weder Pyridin noch Piperidin unter den angeführten Bedingungen durch den Anodensauerstoff eine Oxydation erfahren, so kann man die Reduktion auch ohne Diaphragma durchführen.

In genau derselben Weise und mit demselben Erfolge wurde Picolin in Pipecolin übergeführt, $CH_3 \cdot C_5H_4N + 6\,H = CH_3 \cdot C_5H_9NH$ und es kann kaum zweifelhaft sein, dass auch die höheren Homologen des Pyridins sich elektrolytisch glatt zu Hexahydrobasen reduziren lassen werden.

Auffällig war, dass nach längerem Gebrauche der Bleiplatten als Kathoden die Reaktion häufig gänzlich versagte; es trat dann aus nicht aufgeklärten Gründen gleich nach Stromschluss lebhafte Wasserstoffentwicklung und keine oder nur eine geringe Reduktion ein.

Wurde das Pyridin in konzentrirter Schwefelsäure gelöst und im Kathodenraum der Stromwirkung ausgesetzt, so konnte nur Schwefelabscheidung und Schwefelwasserstoffentwicklung, sonst aber keine Reaktion festgestellt werden.

Anders verlief der Prozess, wenn die Lösung von Pyridin in konzentrirter Schwefelsäure mit etwas Wasser verdünnt an der Kathode, die aus Platin bestand, mit niedrigen Stromdichten elektrolysirt wurde. Da zeigte sich sehr bald eine zunehmende Steigerung der Spannung; als deren Ursache stellte sich ein brauner Ueberzug auf der Kathode heraus. Derselbe wurde ab und zu abgestrichen, und die Elektrolyse so lange fortgesetzt, bis sich kein solcher Niederschlag auf dem Platinbleche mehr abschied. Dann wurde der Inhalt der Thonzelle mit Wasser verdünnt und nun filtrirt; die neu gebildete Substanz war in Wasser unlöslich und wurde so lange gewaschen, bis das Waschwasser völlig neutral ablief. Im Filtrate war kaum noch Pyridin vorhanden.

Die neue Substanz, die sich sehr leicht auswaschen liess, wurde an der Luft getrocknet und stellte nach dem Zerreiben ein hellbraunes, amorphes Pulver dar. Dasselbe enthielt sowohl Stickstoff wie Schwefel, war unlöslich in Säuren, Alkalien und den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther u. s. w.

Ueber die chemische Natur dieses Körpers lässt sich noch nichts sagen. Unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Hydrirung des Pyridins zu Piperidin erhält man aus

Chinolin (Ring mit H, H / H, H / N / H, H / H) Tetrahydrochinolin (Ring mit H, H_2 / H, H / N / H_2, H_2 / H, H),

gleichzeitig aber als Hauptprodukt der Reaktion ein weissgelbes, sprödes Harz, welches durch wiederholte Lösung in verdünnter Salzsäure und Fällung mit Ammoniak gereinigt wird. Der Körper, ein fast weisses, amorphes Pulver, zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt; durch die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung, welche nach der Gefrierpunktsmethode mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführt wurde, erwies er sich als ein trimolekulares Dihydrochinolin $(C_9H_9N)_3$; mit Natriumnitrit liefert die salzsaure Lösung der Substanz ein Nitrosoderivat $(C_9H_8N \cdot NO)_3$, mit Zinn und Salzsäure das gewöhnliche Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$. Durch die Reinigung des ursprünglichen Reduktionsproduktes wird neben etwas Harz eine geringe Menge gewöhnlichen Dihydrochinolins C_9H_8NH (Schmelzpunkt 161°) entfernt.

Chinaldin $\alpha\text{-}CH_3 \cdot C_9H_6N$ liefert, in gleicher Weise wie Chinolin reduzirt, Tetrahydrochinaldin $\alpha\text{-}CH_3 \cdot C_9H_9NH$ und trimolekulares Dihydrochinaldin $(CH_3 \cdot C_9H_7NH)_3$.

Durch elektrolytische Reduktion von Nitrosopiperidinen hat Ahrens (Zeitschr. f. Elektrochem. **2.** 578) Piperylhydrazine dargestellt:

$$C_5H_{10}N\text{-}NO + 4H = H_2O + C_5H_{10}N\text{-}NH_2 .$$

Man löst die Nitrosoverbindung in der 20fachen Menge 10%iger Schwefelsäure und elektrolysirt die Lösung mit einer Stromdichte von 14 Ampère (auf 100 qcm) und einer Spannung von 5 bis 6 Volt. Das genaue Innehalten dieser Grössen ist nicht erforderlich. Als Kathodenraum diente ein Thonkasten von ca. 300 ccm Inhalt, welcher in eine Glaswanne mit 10%iger Schwefelsäure gesetzt wurde; als Kathode wurde eine Bleiplatte, als Anoden zwei Platinbleche, die den beiden Seiten der negativen Elektrode gegenüber angeordnet waren, verwandt. Es wurde so lange elektrolysirt, bis einige Zeit hindurch an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwicklung aufgetreten war. Während des Versuchs steigt die Temperatur im Kathodenraume auf 45—50°.

Nach Beendigung der Reaktion wird die mit etwas Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, um die geringe Menge nicht verbrauchter Nitrosoverbindung wieder zu gewinnen, dann wird alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Das stark alkalische, äusserst scharf riechende Destillat wird mit

Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Man erhält ein Salzgemisch, welches aus Chlorammonium, salzsaurem Piperidin und salzsaurem Piperylhydrazin besteht. Aus der konzentrirten Lösung der Salze scheidet man mit Kali die Basen ab, trocknet sie über festem Kali und fraktionirt. Man gewinnt so das Piperidin mit seinen bekannten Eigenschaften und das Piperylhydrazin; dieses stellt eine farblose, äusserst durchdringend riechende Flüssigkeit dar, welche bei 145° bis 146° siedet.

In der nämlichen Weise wie beim Nitrosopiperidin verläuft die Reduktion beim Nitroso-α-Pipecolin $\alpha\text{-}CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot NO$, indem dabei Ammoniak, α-Pipecolin $\alpha\text{-}CH_3 \cdot C_5H_9NH$ und α-Methylpiperylhydrazin $\alpha\text{-}CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot NH_2$ entstehen. Dieses neue Hydrazin ist eine sehr scharf riechende, farblose Flüssigkeit, die zwischen 162° bis 165° siedet. Durch Quecksilberoxyd wird die Verbindung zu α-α-Dimethyldipiperyltetrazon

$$\alpha\text{-}CH_3 \cdot C_5H_9N = N - N = NC_5H_9\text{-}\alpha\text{-}CH_3 \text{ oxydirt.}$$

Die elektrolytische Reduktion zeigt den nämlichen Verlauf auch beim Nitrosoaldehydcopellidin $(CH_3)(C_6H_5)C_5H_8N \cdot NO$; man erhält neben Ammoniak und viel Aldehydcopellidin $(CH_3)(C_2H_5)C_5H_8NH$ das entsprechende Methyläthylpiperylhydrazin $(CH_3)(C_2H_5)C_5H_8N \cdot NH_2$ als sehr scharf riechende, um 205° siedende Flüssigkeit.

Durch Addition von Wasserstoff lassen sich Nitrile in primäre Amine umwandeln:

$$R \cdot CN + 4H = R \cdot CH_2 \cdot NH_2.$$

Diese Reaktion versuchte Ahrens auf elektrolytischem Wege durchzuführen (Zeitschr. f. Elektrochemie **3.** 99). Eine mit Rückflusskühler versehene Thonzelle nahm das in Wasser oder wässerigem Alkohol gelöste und mit Schwefelsäure versetzte Nitril auf; die Zelle war von verdünnter Schwefelsäure in einem Becherglase umgeben und dieses stand in einem Bottich mit kaltem Wasser, welches ab und zu erneuert wurde, um eine starke Erwärmung während das Stromdurchganges zu vermeiden. Die Stromdichten betrugen auf 1 qdm 11—20 Ampère.

Neben der Reduktion zu Amin trat auch Verseifung des Nitrils zur Säure im Sinne des Gleichung:

$$R \cdot CN + 2H_2O = R \cdot COOH + NH_3;$$

denn es wurden neben der Aminbase beträchtliche Mengen von Ammoniak gewonnen, um so mehr, je niedriger das Molekulargewicht des Nitrils war. Die Verarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in allen Fällen so, dass die Flüssigkeit zur Entfernung nicht veränderlichen Nitrils mit Aether extrahirt, darauf mit Natronlauge alkalisch gemacht und

die entstandenen Basen mit Wasserdampf abgetrieben wurden. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt, eingedampft, und das rückständige Salz mit absolutem Alkohol ausgezogen. Salmiak blieb zurück, während das Aminchlorhydrat in Lösung ging und als Chloroplatinat identifizirt wurde.

Acetonitril $CH_3 \cdot CN$ lieferte neben Ammoniak nur ganz geringe Mengen von Aethylamin $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Aus Propionitril $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN$ entstand neben Ammoniak in erheblicher Menge n-Propylamin $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Benzonitril $C_6H_5 \cdot CN$ lieferte Benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ohne Beimengung von Ammoniak, Benzylcyanid $C_6H_5 \cdot CH_2 . CN$ Phenyläthylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Wesentlich ungünstiger als in saurer Lösung gestaltete sich die elektrolytische Reduktion der Nitrile in alkalischer Lösung; der Verseifungsvorgang gewann hier derart die Oberhand, dass fast nur Ammoniak erhalten wurde.

Orangefarbstoffe stellt die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel dar (Engl. P. Nr. 22482 von 1895), indem eine alkalische Lösung der gelben Kondensationsprodukte der p-Nitrotoluolsulfonsäure $\underset{(1)}{CH_3} \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup NO_2 \; (4) \\ \diagdown \underset{(2)}{SO_3H} \end{matrix}$, ein Gemisch aus Azoxystilbendisulfonsäure, Azostilbendisulfonsäure und Dinitrostilbendisulfonsäure, als Kathodenflüssigkeit verwendet wird. Die zweckmässigste Stromdichte beträgt 5—15 Ampère auf 1 qm. Man elektrolysirt so lange, bis eine Probe der Lösung, mit der 20—30fachen Menge Wasser verdünnt, auf Fliesspapier einen rothen Fleck ohne gelbe Schattirungen erzeugt. Setzt man die Elektrolyse länger fort, so werden die Farbstoffe zerstört unter Bildung von Diamidostilbendisulfonsäure

$$\begin{matrix} \overset{(4)}{NH_2} \diagdown \\ \underset{(2)}{SO_3H} \diagup \end{matrix} C_6H_3 \cdot \underset{(1)}{CH} = \underset{(1)}{CH} \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup NH_2 \; (4) \\ \diagdown \underset{(2)}{SO_3H}. \end{matrix}$$

Bei der Benutzung von Platin-, Nickel-, Eisen- oder Kohle-Kathoden muss die Temperatur auf 98 bis 100°, bei der Benutzung von Quecksilber braucht sie jedoch nur auf 40 bis 60° gehalten zu werden.

Unter dem Titel „Neue Arbeitsmethoden der organischen Chemie" bespricht Löb (Berl. Ber. **29.** 1390 und Zeitschr. f. Elektrochemie **3.** 47) eine für manche elektrolytische Reduktionen recht zweckmässige Vereinfachung des Apparates. Ausgehend von dem Satze, dass jede organische durch den Strom ausführbare Reaktion umgekehrt als

Theil eines elektrischen Elementes betrachtet werden kann, welches durch Kurzschluss geschlossen wird, ein Satz, welcher in dieser Allgemeinheit keine Anerkennung finden dürfte, giebt er Beispiele für die Konstruktion von Elementen, welche bei Laboratoriumsarbeiten die primäre elektrische Stromerzeugung überflüssig machen. Löst man z. B. Nitrobenzol in konzentrirter Schwefelsäure, füllt die Lösung in einen Thoncylinder, taucht in diesen ein Stück Platin, und stellt den Thoncylinder mit seinem Inhalt in ein weiteres Gefäss voll verdünnter Schwefelsäure, in welche ein Stück amalgamirtes Zink gesenkt ist, so haben wir ein elektrisches Element. Verbinden wir nun Zink mit Platin metallisch, etwa durch eine Klemmschraube, so zirkulirt selbst bei niedriger Spannung ein ganz beträchtlicher Strom, da der Widerstand gering ist. Nach wenigen Stunden ist das Innere des Thoncylinders zu einem Brei von Amidophenolsulfat erstarrt. Bei Anwendung von Nitrobenzol in Salzsäure resultirt natürlich Chloranilin.

Für Reduktion in saurer Lösung eignet sich Zink in Schwefelsäure gegen Platin oder Kohle in irgend einer anderen Säure, welche die zu reduzirende Substanz enthält; auch für alkalische Reduktion ist das System Zink in Säure gegen Platin in Alkali verwendbar. Unklar sind jedoch die Angaben, dass man zur Reduktion in alkalischer Lösung die Zusammenstellung Zink in Alkali gegen Kupferoxyd in Alkali, ferner zu Oxydationen in saurer oder alkalischer Lösung die oben angeführten Systeme gebrauchen könne.

Kellner will nach dem Engl. P. Nr. 3090 von 1896 die Uebelstände rein chemischer und rein elektrolytischer Reduktionsprozesse bei denen durch Nebenreaktionen die Ausbeute schlecht aufällt, dadurch beseitigen, dass er die organischen Verbindungen mit elektrolytisch erzeugtem Alkaliamalgam behandelt. Er elektrolysirt zu diesem Zwecke Alkalisalzlösungen in Apparaten bekannter Konstruktion mit Quecksilberkathode. Das hier entstehende Amalgam leitet er in die Reduktionsbehälter, von wo aus das Quecksilber nach Abgabe des für die Reduktion verbrauchten Alkalimetalls in das Elektrolysirgefäss zurückgeführt wird. Ob und wie sich das im Reduktionsraume bildende Alkalihydrat ebenfalls gewinnen lässt, hängt natürlich von der Natur des Reduktionsproduktes ab.

Die an der Anode entladenen Anionen sind bisher bei weitem nicht in dem Umfange zur **Oxydation** von Kohlenstoffverbindungen verwendet worden, wie die Kationen zur Reduktion; allmählich mehren sich jedoch auch die Ergebnisse auf dem Gebiete der elektrolytischen Oxydation.

Die Versuche Liebmann's (Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 497) durch elektrolytische Oxydation von Anilin oder elektrolytisch erhaltenem Anilinschwarz Chinon darzustellen, waren erfolglos. Dagegen liess sich eine wässerige mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Hydrochinon an der Anode glatt in Chinhydron überführen: $2\underset{(1.4)}{C_6H_4(OH)_2} + O = H_2O + \underset{(1.4)}{C_6H_4(OH)_2} \cdot \underset{(1.4)}{C_6H_4O_2}$. Das Chinhydron scheidet sich in quantitativer Ausbeute schön krystallisirt aus und die Reaktion verläuft so leicht, dass man die Versuchsbedingungen ohne Schaden in weiten Grenzen ändern kann. Auch mit Wechselstrom von 5400 Wechseln in der Minute gelingt die Oxydation des Hydrochinons zu Chinhydron ebenso gut wie mit Gleichstrom; natürlich geht dann an beiden Elektroden Wasserstoffentwicklung und Abscheidung von Chinhydron nebeneinander vor sich. Der Versuch eignet sich sehr gut zur Demonstration der chemischen Wirkung des Wechselstroms.

Elbs (Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 522) hat gefunden, dass p-Nitrotoluol durch elektrolytische Oxydation in p-Nitrobenzylalkohol verwandelt wird (1.), während alle sonst gebräuchlichen Oxydationsmittel, überschwefelsaures Ammonium nicht ausgenommen, p-Nitrobenzoesäure erzeugen (2.).

1. $\underset{(4)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CH_3} + O = \underset{(4)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{CH_2OH}$.
2. $\underset{(4)}{NO_2} \cdot C_6C_4 \cdot \underset{(1)}{CH_3} + 3O = \underset{(4)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{COOH} + H_2O$.

Bei Ausführung der elektrolytischen Oxydation werden Kathoden- und Anodenflüssigkeit durch eine Thonzelle getrennt.

Kathodenflüssigkeit: Schwefelsäure, spez. Gew. 1,6 — 1,7.

Anodenflüssigkeit:
- 15 g p-Nitrotoluol
- 80 g Eisessig
- 15 g konzentrirte Schwefelsäure
- 7 g Wasser

Kathode: Nickeldrahtnetz
Anode: Platinblech von 71,4 qcm einseitiger = 142,8 qcm Gesammtoberfläche
Stromstärke: 1 — 2 Ampère
Badspannung: 3,5 — 4,5 Volt
Zeitdauer: 10 — 12 Stunden
Temperatur: 100° (Wasserbad).

Verarbeitung: Die dunkelbraune Anodenflüssigkeit wird mit Dampf destillirt; es geht ausser Essigsäure das noch unveränderte p-Nitrotoluol und etwas p-Nitrobenzylalkohol über. Der Rückstand

wird heiss durch ein nasses Filter filtrirt, das zurückbleibende Harz noch zweimal mit Wasser ausgekocht und diese Lösungen dem ursprünglichen Filtrate zugefügt; beim Erkalten krystallisirt roher p-Nitrobenzylalkohol in langen Nadeln aus. Der Mutterlauge wird mit Aether ausser Nitrobenzylalkohol und etwas p-Nitrobenzylacetat (durch Verseifung leicht in den Alkohol überzuführen) eine schwerer lösliche Substanz entzogen. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wird mit wenig Alkohol ausgekocht, wobei der p-Nitrobenzylalkohol und sein Essigester sich lösen, während eine darin fast unlösliche Substanz als krystallines, gelbliches Pulver hinterbleibt. Im Mittel liefert ein Versuch 1—2 g unverändertes p-Nitrotoluol, 7 g p-Nitrobenzylalkohol, 0,1—0,5 g des erwähnten schwerlöslichen Körpers und etwas Harz.

Nitrosopiperidin $C_5H_{10}N \cdot NO$ wird nach Ahrens (Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 579) durch elektrolytische Oxydation in Dipiperidyl $C_{10}H_{20}N_2$ umgewandelt. Die Anodenflüssigkeit bestand aus einer mit etwas Alkohol versetzten Lösung von Nitrosopiperidin in der 10fachen Menge 30 prozentiger Schwefelsäure; es wurde mit einer Stromdichte von 11—24 Ampère auf 1 qdm 1—1$^1/_2$ Stunden lang elektrolysirt, wobei die Temperatur trotz der Wasserkühlung in der Anodenzelle bis auf 45° stieg. Nach ziemlich umständlicher Reinigung konnte das Dipiperidyl in grossen, schön ausgebildeten, durchsichtigen Krystallen, die bei 96—97° schmelzen, erhalten werden. Die Ausbeute war unbefriedigend und die Struktur des Dipiperidyls ist einstweilen noch nicht festgestellt. Bemerkenswerther Weise wurde bei diesen Versuchen die Platinanode angegriffen und zeigte sich auf der ganzen Fläche von feinen Löchern durchbohrt.

Benzoesulfonimide werden nach F. v. Heyden's Nachfolger (D. R. P. Nr. 85491) dargestellt durch elektrolytische Oxydation von Toluolsulfonamiden; beispielsweise entsteht so aus o-Toluolsulfonamid o-Benzoesulfonimid (Saccharin):

$$C_6H_4\begin{matrix}SO_2NH_2\\CH_3\end{matrix} + 3O = C_6H_4\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}\!\!>NH + 2H_2O.$$

Als Anodenflüssigkeit dient eine Lösung der Toluolsulfonamide in Kalilauge, Natronlauge, Barytwasser oder dergleichen. Wenn die Anodenstromdichte unter 10000 Ampère auf 1 qm beträgt, entweicht keine nennenswerthe Menge Sauerstoff unbenutzt. Wie das o-Toluolsulfonamid verhält sich auch die entsprechende p-Verbindung und das p-Nitro-o-Toluolsulfonamid $\underset{(4)}{(NO_2)}\underset{(1)}{(CH_3)}C_6H_3 \cdot \underset{(2)}{SO_2NH_2}$.

Gelbe Beizenfarbstoffe erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 85390) durch Oxydation aromatischer Oxycarbonsäuren in schwefelsaurer Lösung mittelst Ammoniumpersulfat oder mittelst Elektrolyse; beide Verfahren erzeugen identische Produkte.

1. 10 kg symmetrische m-Dioxybenzoësäure $\underset{(3-5)}{(HO)_2}C_6H_3 \cdot \underset{(1)}{COOH}$ werden in 200 kg konzentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit 15 kg Ammoniumpersulfat versetzt. Eine Temperatursteigerung über 50° ist thunlichst zu vermeiden. Nach beendigtem Eintragen wird die Schmelze etwa 12 Stunden weiter gerührt; sie hat alsdann eine braungelbe Farbe angenommen. Durch Eingiessen der Reaktionsmasse in 10 hl kaltes Wasser wird der Farbstoff in gelben Flocken abgeschieden, welche abfiltrirt und gewaschen werden.

2. 10 Theile symmetrische m-Dioxybenzoësäure werden in etwa 40 Theile Schwefelsäure von 50° B. suspendirt und unter gutem Umrühren und Kühlen bei etwa 10—20° der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Die Schwefelsäure-Dioxybenzoësäuremischung, in welcher sich die Anode befindet, ist durch ein geeignetes Diaphragma von der Schwefelsäure, welche die Kathode aufnimmt, getrennt. Gute Resultate werden z. B. erhalten bei einer Stromstärke von 20 Ampère und 8 Volt Spannung auf 1 qd Anodenfläche. Die Konzentration der Säure, die Stromstärke und die Spannung können in weiten Grenzen geändert werden, ohne das Resultat qualitativ wesentlich zu beeinflussen. Die Einwirkung des Stromes wird unterbrochen, wenn keine unveränderte m-Dioxybenzoësäure mehr vorhanden ist. Durch Eingiessen in Wasser und Abfiltriren wird der Farbstoff gewonnen. Er bildet eine gelbe bis grünlichgelbe Paste, in trockenem Zustande ein grüngelbes Pulver, welches aus Alkohol oder Eisessig leicht umkrystallisirt werden kann; in Wasser, selbst in kochendem, ist er kaum löslich. Der Farbstoff kommt in Teigform zur Verwendung und liefert auf chrom- und thonerdegebeizter Wolle sehr schöne, ergiebige und echte gelbe Töne; auch auf Baumwolle kann durch Thonerdebeizen ein schönes Gelb erzielt werden.

Gallussäure, Tannin, Gallussäureäthylester, Gallaminsäure, Gallanilid, symmetrischer m-Dioxybenzoesäureäthylester, symmetrisches m-Dioxybenzoësäureanilid, Protocatechusäure, β-Resorcylsäure, o-, m- und p-Oxybenzoësäure, Kresotinsäure (Schmelzpunkt 172°) liefern, in analoger Weise behandlet, ähnliche gelbe Beizenfarbstoffe, welche auch ähnliche Reaktionen zeigen. Der Farbstoff aus Gallussäure wird in Gestalt einer grünlichgelben Paste erhalten, wenn man die sym-

metrische m-Dioxybenzoesäure durch Gallussäure ersetzt. Auf chromgebeizter Wolle liefert dieser Farbstoff grünlichgelbe Töne.

Bei den im Vorhergehenden besprochenen Verwendungen des elektrischen Stromes handelt es sich durchweg um Fälle, für welche die Wirkungsweise der Elektricität theoretisch und praktisch klar und leicht verständlich ist. Dies trifft nicht zu für einige im Folgenden behandelte Anwendungen.

Burton hat drei Patente (U. S. A. P. Nr. 557324, 557325 und 557326 vom 31. März 1896) auf ein Verfahren genommen, das kaum irgend etwas Neues enthält. Man denke sich einen Apparat, wie ihn Foelsing vor etwa einem Jahre zur Klärung von Farbholzextrakten beschrieben hat, mit einer geeigneten Farbstofflösung gefüllt und zwischen den beiden an den Gefässenden aufgestellten Elektroden einen Strom von mindestens 40 Volt E. M. K. aufrecht erhalten, so wird ein geeignet vorbereitetes Material, das in Form von losen Fasern, Garnen oder Geweben während der Elektrolyse in die Farbstofflösung gebracht oder durch dieselbe hindurch gezogen wird, ohne Zweifel gefärbt werden. Diese Thatsache nun bildet den Gegenstand der oben genannten drei Patente.

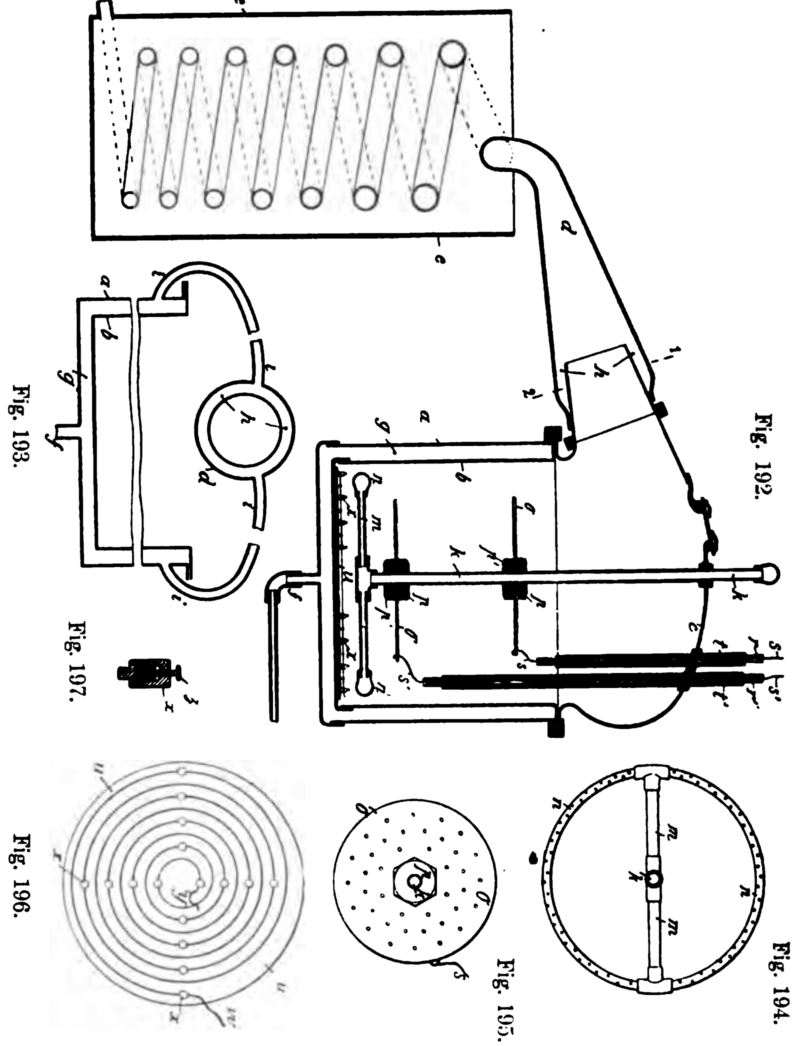
Mit dieser Erfindung gleichwerthig ist das Verfahren von Mc Kenzie (U. S. A. P. Nr. 554718 von 1896) zur elektrolytischen Darstellung von Lackfarben. Zur Elektrolyse gelangt eine Lösung, welche die färbende Grundsubstanz enthält. Dieselbe kann sowohl anorganischer wie organischer Natur sein, beispielsweise aus Chromsäure, Alizarin oder Cochenille bestehen. Als Elektroden werden Metalle benutzt, deren Oxyde mit den genannten Substanzen unlösliche Farbstoffe bilden; von solchen Metallen sind Aluminium und Zinn angegeben. Die Farbe wird an der Anode gebildet, fällt ab und wird nach beendigter Elektrolyse durch Dekantiren und Filtriren gewonnen.

Mit Recht bemerkt Goppelsroeder zu diesem Patent, dass er auf Grund seiner schon im Jahre 1874 begonnenen farbenelektrochemischen Untersuchungen bereits im Jahre 1884 viel weiter gekommen war, als heute Mc Kenzie; überdies sind diese Goppelsroeder'schen Versuche mehrfach, theilweise in leicht zugänglichen Fachzeitschriften, veröffentlicht.

Kuess (D. R. P. Nr. 87485 vom 16. März 1895) will Fettsubstanzen und Harzöle mit Wasserdampf destilliren unter gleichzeitiger Reinigung durch Elektrolyse. Aus der umfangreichen Patentschrift, die in der Zeitschr. f. Elektrochemie **3.** 157 referirt ist, und in Bezug auf den mechanischen Theil der Apparatkonstruktion sowohl wie auf

die Wirkung des elektrischen Stromes mancherlei Unwahrscheinliches enthält, sei hier nur eine Beschreibung der Einrichtung gegeben.

Der Apparat (Fig. 192) besteht aus der die zu destillirende Substanz aufnehmenden, mit Retortenkopf *c*, Schnabel *d* und Kühlvorlage *e*



versehenen Retorte *b*, welche in das den bei *f* einströmenden Dampf empfangende Gefäss *a* gehängt ist. Von diesem aus strömt der Dampf durch Rohre *i* in den von dem Schnabel *d* und dem Kopf *c* gebildeten ringförmigen Raum *h* und reisst mit grosser Heftigkeit die in der Retorte entstehenden Dämpfe mit sich in die Kühlschlange wäscht die Destillationsprodukte oder laugt sie aus.

Das Eindringen des Dampfes in das zu destillirende Material selbst erfolgt durch ein mittleres Rohr *k*, von dessen unterem Ende aus Arme *m* den Dampf in ein Kreisrohr *n* führen, dessen Mantel mit kleinen Löchern versehen ist, die dem Dampfe gestatten, sich über das zu destillirende Material in der Retorte auszubreiten (Fig. 194).

In der Retorte sind zwei Scheiben oder Platten aus Aluminium oo^1 angebracht, die mit vielen Löchern versehen sind und mittelst Schraubenmuttern pp^1 an der Röhre *k* verstellbar befestigt und durch Scheiben aus Asbest oder Glimmer isolirt sind (Fig. 195). Leitungsdrähte ss^1 führen zu den beiden Polen einer Dynamomaschine oder bei kleinen Destillirapparaten zu jenen einer Batterie. Die Leiter ss^1 sind durch Glasröhren rr^1 und diese durch Metallhüllen tt^1 geschützt.

Der elektrische Ueberhitzer (Fig. 196) kann aus einer am Boden der Retorte angebrachten Scheibe oder Platte *u* bestehen, auf welcher durch Klemmen *x* ein spiralförmig gewundener Ferro-Nickeldraht geht, dessen Enden *w* und *y* mit den Polen einer Elektricitätsquelle verbunden sind. Eine Druckschraube *z* hält den Draht fest, der mittelst Glimmer- oder Asbestscheibchen isolirt ist (Fig. 197).

Ein Apparat von Stein und Wolf (D. R. P. Nr. 86650 vom 5. April 1895) soll dazu Verwendung finden, Wein transportfähig zu

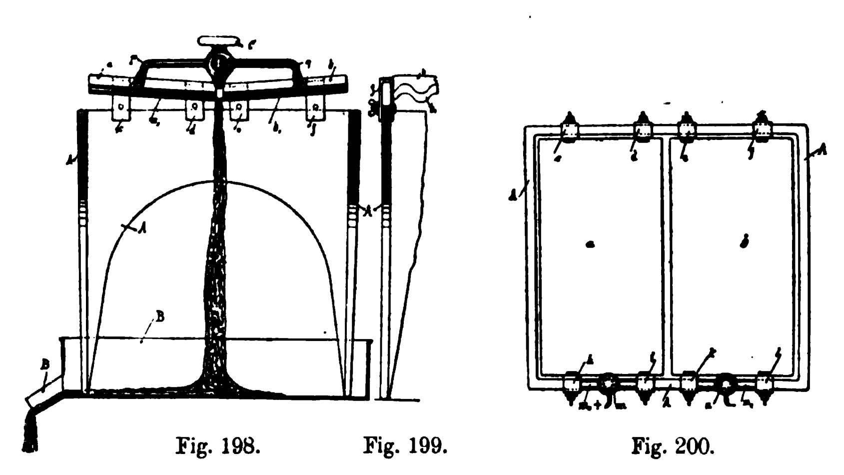


Fig. 198. Fig. 199. Fig. 200.

machen, Schnäpse von den unangenehm schmeckenden Bestandtheilen zu befreien, bezw. milder zu machen u. s. w. Ohne sich auf die Vorgänge einzulassen, nach denen sich diese Veränderungen vollziehen, beschreiben die Erfinder den Apparat wie folgt:

Auf einem Gestell *A* aus nichtleitendem Materiale, das in einem Ablaufsbehälter *B* steht, sind zwei Platinplatten *a* und *b*, deren

Bodenfläche $a^1 b^1$ (Fig. 198, 199 und 200) auch wellenförmig hergestellt werden kann, durch je vier Bügel *cdhi* und *efkl* und entsprechende Schrauben am Gestell *A* verstellbar angebracht.

Der elektrische Strom wird vermittelst zweier Drähte in die positive bezw. negative Klemmschraube *m* bezw. *n* geleitet und geht von dort durch zwei Verbindungsstege $m^1 n^1$ der Bügel *hi* bezw. *kl* in letztere und endlich in die Platten *a* und *b*.

Die zu behandelnde Flüssigkeit fliesst in durch einen Wechsel *C* regulirbarer Stärke durch zwei Mündungen *pq* auf die Platinplatten *a* und *b*, welche nach aussen zu auf drei Seiten aufgebogen sind und nach der Mitte zu Gefälle besitzen.

Beim Durchströmen zwischen den beiden Platten *a* und *b* schliesst die Flüssigkeit den Stromkreis. Die Beeinflussung auf die Flüssigkeit durch den Strom kann durch Verstellen der Platten *a* und *b* in ihrem Abstande von einander beliebig regulirt werden.

Die so zersetzte Flüssigkeit fliesst alsdann in den Ablaufbehälter *B* und von dort in Reservoire, in Fässer oder dergleichen.

Die elektrische Reinigung von Zuckersäften wurde in der Sektion für Elektrochemie des II. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Paris einer eingehenden Erörterung unterzogen. Battut kam auf Grund ausführlicher Laboratoriumsversuche zu ungünstigen Schlüssen. Durch die Elektrolyse ohne Diaphragmen nach Schollmeyer-Dammeyer (Zeitschr. f. Elektrochemie **1.** 251) sei eine völlige Entfernung des Nichtzuckers nicht möglich, ganz abgesehen von dem sehr grossen Kraft- und Metallverbrauch; bemerkenswerth sei jedoch die hervorragende Entfärbungskraft des Stromes bei diesem Verfahren. Durch die Elektrolyse mit Diaphragmen nach dem Verfahren von Gavaux, Gallois und Dupont (Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 383) könne allerdings eine völlige Reinigung der Säfte erzielt werden; aber auch hier seien die Kosten für die Kraft und für den Ersatz der Anoden so gross, dass das Verfahren ebenfalls kaum Aussicht auf dauernden Erfolg habe. Demgegenüber wies Baudry auf die vor kurzem (Zeitschr. f. Elektrochemie **3.** 17) ausführlicher besprochenen guten Resultate hin, welche das Dammeyer'sche Verfahren in der russischen Fabrik Stepanowska ergeben hat. Nach Dupont, welcher die Möglichkeit einer völligen Reinigung nur durch Elektrolyse bestätigte, wird der grosse Kraftverbrauch hauptsächlich durch starke Polarisation verursacht. Die letztere lässt sich aber durch Reinhalten der Elektroden leicht vermeiden (vergl. das Verfahren der Société Anonyme Raffinerie Say (L'Éclairage électrique, 1896, 254 und Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 383).

Im Anschlusse hieran sei auf eine neue einschlägige Publikation von Bersch (Böhm. Zeitschr. f. Zuckerind. 1896, 764) hingewiesen, in welcher er auf Grund eigener günstiger Versuche zur weitern Erprobung der elektrolytischen Saftreinigung aufmuntert. Besonders empfiehlt er die Vereinigung der elektrolytischen mit der Kalkreinigung.

Baudry berichtet an die Oesterr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie (1896, S. 238) über Versuchsresultate mit dem Verfahren der elektrolytischen Saftreinigung von Schollmeyer und Huber. Nach der in der Zuckerfabrik Stepanowska in Ausführung begriffenen Arbeitsweise gelangt der Diffusionssaft nach Austritt aus dem Messgefäss in einen Schnitzelfänger, erhält dann eine Zugabe von 0,25 % Kalk und wird bis zu einer Temperatur von 80° erwärmt. Unter dem Einflusse des Kalkes und der Wärme bildet sich dann eine Abklärung und in diesem Zustande kommt der Saft zur Elektrolyse. Die Elektrolyse findet sofort statt, das Entweichen des Wasserstoffes, Sauerstoffes und Kohlensäuregases führt die Bildung eines immer dichter werdenden Schlammes und eines klebrigen Niederschlages auf die Kathoden herbei, welcher Niederschlag dem Stromlaufe einen grossen Widerstand entgegensetzen würde, wenn man nicht von Zeit zu Zeit die Stromrichtung wechselte, um diesen Niederschlag abzustossen, der alsdann zu Boden fällt. Der ins Elektroden-Reservoir gelangte schwarzrothe Rohsaft fliesst nach 15 bis 20 Minuten mit einer schönen gelblichen Farbe zur Saturation. Von dieser Station ab offenbart sich die Wirkung der Elektrolyse, indem die gewöhnlich verwendete Menge Kalk um 40—50 % vermindert werden kann und die Saturation viel schneller und viel leichter erfolgt. Mit derselben Kesselzahl kann man ferner ohne Mühe die Arbeit um 25—30 % erhöhen; die Schaumbildung ist geringer als gewöhnlich und die Menge des zum Unterdrücken des Schaumes nöthigen Fettes kann um 60—70 % herabgesetzt werden.

Für die tägliche Verarbeitung von 4095 hl Rüben ist ein Strom von 5,5 Volt und 850 Ampère erforderlich.

Ueber die Wirkung der Elektrolyse werden folgende Angaben gemacht. Gekalkter Rohsaft vor und nach der Elektrolyse:

Datum	Brix		Proz. Zucker		Reinheit		Verbesserung des Quotienten
	vor	nach	vor	nach	vor	nach	
7. Okt.	11,86	11,68	10,57	10,68	89,10	91,0	2,3
8. „	13,09	12,59	11,30	10,99	86,30	87,3	1,0
10. „	12,05	11,93	10,62	10,78	88,10	90,3	2,2
11. „	11,67	11,86	10,05	10,42	86,10	87,8	1,7

Als man den Stromdurchlauf länger andauern liess, erzielte man folgende Resultate:

	Rohsaft	Während 3 Stunden elektrolysirter Saft
Wasser	86,68	87,32
Zucker	10,92	11,08
Asche	0,41	0,30 (abzüglich Zinksalze)
Organischer Nichtzucker	1,99	1,30
	100,00	100,00
Reinheitsquotient	81,98	87,38
Organischer Quotient	$\frac{10,92}{1,99} = 5,48$	$\frac{11,08}{1,30} = 8,52.$

Es wurde daher der Reinheitsquotient um 5,4 und der organische Quotient um 3,04 verbessert. Der elektrolysirte Saft war klar, obgleich noch etwas schwärzlich. Der gesammelte Niederschlag bestand aus:

	nass	trocken
Wasser	81,10	—
Zucker	10,30	54,50
Asche	0,42	2,22
Zinkoxyd	4,40	23,28
Organische Stoffe { stickstoffhaltig	1,90	10,05
Organische Stoffe { stickstofffrei	1,88	9,95.

Für 20 % im Niederschlage befindliche organische Stoffe verbrauchte man 23,28 % Zinkoxyd oder 18,7 % Metall. Dies sind also theuer erkaufte Resultate. Die Anwendung der Elektrolyse als alleiniger Reinigungsmodus der Rohsäfte ist daher unmöglich. Es ist eben nicht rationell, von der immerhin theuren elektrischen Kraft zu verlangen, mit Kalk in Konkurrenz zu treten, welch letzterer bedeutend billiger ist als die Metalle, die in Form von Elektroden zu verbrauchen sind. Schollmeyer verwendet gleichzeitig mit der Elektrolyse Kalk, und hierin liegt das Geheimniss vom Erfolge seines Verfahrens.

Der in kleinen Mengen verwendete Kalk (etwa 2,5 g im Liter) giebt im Schollmeyer'schen Verfahren bemerkenswerthe Resultate, da der elektrische Strom nur noch einen bereits vom grössten Theile seiner Unreinheit befreiten Saft zu verbessern hat. Es genügt dann eine kurze Zeit, um seine Wirkung zu zeigen und dem Safte 75—80 % seiner Färbung zu nehmen, was bei einem ohne Kalk erwärmten Rohsafte nicht stattfinden würde.

Nachstehend einige Versuche zur Bekräftigung des eben Gesagten:

	Rohsaft	Defecirter Saft	Defecirter und elektrolysirter Saft
Wasser	88,16	88,95	89,16
Zucker	9,74	9,82	9,80
Asche	0,48	0,36	6,31
Nichtzucker-Quotient	1,62	0,87	0,73
Reinheitsquotient . .	82,26	88,20	90,40
Organischer Quotient	6,0	11,29	13,42
Färbung	—	100,00	17,00
Alkalinität	—	0,092	0,090.

Die einfache Defekation hatte den Reinheitsquotienten von 82,26 bis 88,20, also um 5,94 % erhöht und den organischen Quotienten um 5,29 % verbessert. Um ein ähnliches Resultat mit Elektrolyse allein zu erzielen, wäre eine Stromzeit von drei bis vier Stunden erforderlich gewesen. Von den Messgefässen bis zum Austritt aus der Elektrolyse hat der Saft somit 90,40—82,26 = 8,14 % an Reinheit gewonnen; ein derartiger Saft braucht zur Saturation weniger Kalk.

	Rohsaft	Defecirter Saft		Elektrolysirter Saft	
		2 g CaO	5 g CaO	2 g CaO	5 g CaO
Wasser	87,23	87,41	87,50	87,83	88,00
Zucker	10,60	11,00	10,96	10,80	10,62
Asche	0,41	0,34	0,35	0,31	0,33
Organische Stoffe . .	1,76	1,25	1,19	1,06	1,05
Reinheitsquotienten . .	83,02	87,36	87,68	88,74	88,50
Alkalinität	—	0,075	0,170	0,098	0,185
Färbung	schwarz	rothdunkel	gelb-röthlich	weissgelb	goldgelb.

In vorliegendem Falle war der mit 2 g trocknen Kalkes im Liter abgeklärte Saft nach der Elektrolyse heller als der nach der Abklärung mit 5 g Kalk elektrolysirte.

Ein Rohstoff bestand aus:

Wasser	86,940
Zucker	10,980
Asche	0,480
Organische Stoffe (stickstoffhaltig)	0,660
„ „ (stickstofffrei)	0,940
Reinheitsquotient	84,0
Organischer Quotient $\frac{10,98}{1,60}$	= 6,86.

Derselbe Saft nach der Behandlung (mit 3,6 g trocknen Kalkes im Liter) und nach der Elektrolyse ergab:

	Abgeklärter Saft 3,6 g CaO	Abgeklärter und elektrolysirter Saft
Wasser	87,520	87,750
Zucker	10,980	11,000
Asche	0,350	0,340
Organische Stoffe { stickstoffhaltig	0,603	0,515
Organische Stoffe { stickstofffrei .	0,547	0,395
Reinheitsquotient	87,98	89,80.

Die betreffenden Gewichte der erhaltenen Niederschläge nach der Defekation allein und nach der Defekation und Elektrolyse betragen nach Trocknung an der Luft während einiger Stunden im Liter Saft 64 g und 126 g und enthielten im Ganzen:

	Nach Defekation	Nach Defekation und Elektrolyse
Organische Stoffe { stickstoffhaltig .	1,03	2,106
Organische Stoffe { stickstofffrei . .	4,82	6,402.

Diese Resultate müssen noch richtiggestellt werden, um den nicht gefällten organischen, vom Safte mitgeführten Unreinigkeiten Rechnung zu tragen — Stoffe, welche diese Niederschläge noch nach dem Abtropfen auf dem Filter zurückhalten. Die Fällung durch Defekation allein enthielt 8,32 g Zucker, daher ungefähr 75,7 g ursprünglichem Saft entsprechend; da nun in diesem Saft vorhanden war:

Volumenprozent:

Organische Stoffe	stickstoffhaltig	0.603 g
	stickstofffrei	0,547 g

Gewichtsprozent:

Organische Stoffe	stickstoffhaltig	0,578 g
	stickstofffrei	0,522 g

so muss man von unserem Niederschlage abziehen:

Organische Stoffe	stickstoffhaltig	$0{,}578 \times 75{,}7 = 0{,}437$
	stickstofffrei	$0{,}522 \times 75{,}7 = 0{,}395.$

oder

$1{,}03 - 0{,}437 = 0{,}593$ stickstoffhaltige organische Stoffe
$4{,}82 - 0{,}395 = 4{,}425$ stickstoffreie „ „

Dieselbe Berechnung für den durch Defekation und Elektrolyse zusammen gebildeten Niederschlag wiederholend, finden wir, dass man

Organische Stoffe	stickstoffhaltig	0,580 g
	stickstofffrei	0,445 g

abziehen muss.

Da das Volumen Saft, womit diese Versuche angestellt wurden, 1,05 Liter betrug, so waren als wirklich gefällte Stoffe vorhanden:

	Durch Kalk allein	Durch Kalk und Elektrolyse
Stickstoffhaltige Stoffe	0,564	1,450
Stickstofffreie Stoffe	4,210	5,670.

Die Elektrolyse fällt also beinahe dreimal mehr stickstoffhaltige Stoffe als die gewöhnliche Defecation.

Ueber die Elektrolyse von Schlempen des Entzuckerungsbetriebes finden sich von einem Ungenannten (J.) in der Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 573) eine Reihe von Versuchsergebnissen, aus welcher der Schluss gezogen wird, dass wahrscheinlich eine praktische Durchführbarkeit der Elektrolyse von Schlempen, um eine bessere Verwerthung derselben zu erzielen, möglich sei.

Um schliesslich der Elektrochemie organischer Substanzen auch eine heitere Seite abzugewinnen, sei erwähnt, dass Dr. Gerstmann (Elektroch. Zeitschr. **3.** 74) die Ursache des Gerinnens der Milch bei Gewittern auf die Induktionsströme zurückführt, welche durch die Blitze in den Milchsatten induzirt werden. Diese Ströme sollen die in Wasser gelösten Bestandtheile der Milch zersetzen und die so entstandenen Säuren das Gerinnen der Milch bewirken!

Bleichen und Desinficiren.

Zum Bleichen von Oelen will Lobach zwischen den Elektroden eines Ozonisirapparates, der aber nach seiner Ansicht kein Ozon, sondern nascirenden Sauerstoff entwickelt, gleichzeitig das zu bleichende Oel und Luft hindurchfliessen lassen. U. S. A. P. Nr. 563288 vom 7. Juli 1896 vergl. auch das mit Abbildungen versehene Referat in der Zeitschr. f. Elektrochemie.

Ein Verfahren zum Bleichen und Reinigen von Faserstoffen von Summers (U. S. A. P. Nr. 569680 vom 20. Okt. 1896) betrifft die Verarbeitung des als „Ramie“ oder „chinesisches Gras“ bekannten Materiales. — Nach einem früheren Patente sollte dieses Gras behufs Lösung der Klebstoffe und anderer in die Zellen eingelagerten Substanzen in dem Anodenraume einer mit Fluoridlösungen gefüllten Zelle der Einwirkung der dort entstehenden Produkte ausgesetzt werden. Heute nimmt der Erfinder noch ein alkalisches Bad zu Hülfe. Das zu bleichende Material kommt zunächst in die Anodenzelle eines elektrolytisches Apparates, der mit Natronlauge als Elek-

trolyt gefüllt ist. Dieser Behandlung folgt das schon erwähnte Fluoridbad. Auch soll eine Vereinigung beider Prozesse gute Resultate ergeben; es kommt dann ein aus Natronlauge und einer Fluoridlösung gemischter Elektrolyt zur Verwendung.

In Weiss' Apparate (D. R. P. Nr. 87077) zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeiten wird die in Arbeit genommene Salzlösung gezwungen, durch über einander angeordnete Platindrahtnetz-Elektroden hindurch zu fliessen.

Zum Vertreiben kleiner Erdinsekten empfiehlt Hill (Industries and Iron, 1896, Bd. 21, S. 255) folgende Vorrichtung: Einer grossen Zinkplatte gegenüber wird eine Reihe von Kupferdrahtsträhnen in den Garten- oder Feldboden eingelassen. Diese beiden Elektroden werden, wie Fig. 201 zeigt, oberhalb des Erdbodens leitend miteinander verbunden. Diese Vorrichtung soll ausser dem oben genannten Zwecke noch die überraschende Wirkung der Beförderung des Pflanzenwuchses auf den zwischen den Elektroden liegenden Boden haben (?). Dass letzterer feucht gehalten werden muss, ist selbstverständlich. Nach einem Regen war die durch dieses Gartenelement entwickelte elektromotorische Kraft so gross, dass trotz einer Elektrodenentfernung von 18—20 m eine elektrische Klingel zum Läuten gebracht werden konnte.

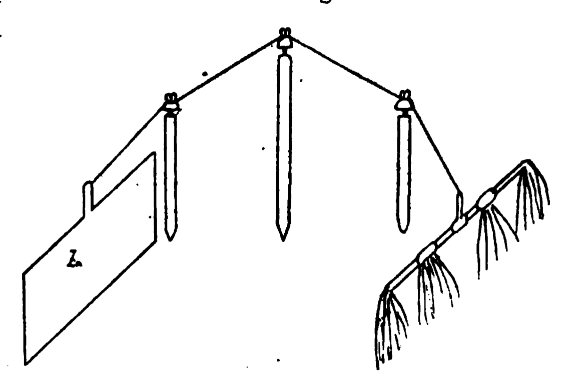


Fig. 201.

Deutsche Patente.

Weiss, Bleichflüssigkeit. Nr. 87 077.

Blackmann, Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Gewinnung und Anwendung von Bleichmitteln unter Kühlung bezw. Erwärmung. Nr. 90 678.

Amerikanische Patente.

Summers & Boring, elektrolytische Trennung von Pflanzenfasern. Nr. 565 706.

Englische Patente.

Stehle, Bleichen von Papiermasse. Nr. 10 716 von 1896.

Blackmann, Verfahren und Apparate zur Herstellung von Bleichmitteln. Nr. 11 016 von 1895.

Kellner, Bleichflüssigkeiten. Nr. 17 525 von 1895.

Verschiedene Hülfsapparate für elektrochemische Laboratorien und Betriebe.

Elektroden.

Dass die bekannten Kohlekörper, wenn sie als Anoden bei der Elektrolyse wässriger Lösungen der verschiedensten Salze, besonders bei der Alkali- und Chlorgewinnung Verwendung finden, einem schnellen Zerfalle ausgesetzt sind, ist eine bekannte Erfahrung, und dass sie thatsächlich an der Elektrolyse betheiligt sind, ist kürzlich von Coehn, über dessen Untersuchungen wir aber erst in nächstem Bande berichten können, mit absoluter Sicherheit nachgewiesen. Die grosse Geschwindigkeit der Zerfalles der vermeintlich unangreifbaren Kohleelektroden hat zweifelsohne in der hohen Porosität des bisher benutzten Materiales ihren Grund. Für galvanische Elemente, in denen die Kohleelektrode ja vielfach die Ueberführung des Luftsauerstoffes in den Elektrolyten zu vermitteln hat, war die Porosität natürlich erwünscht; aber in der Alkali- und Chlorindustrie sowie für einige Verfahren der Metallfällung braucht man in erster Linie möglichst wenig lösliche oder unlösliche Anoden.

Man hat nun endlich erkannt, dass mit der Dichtigkeit der Kohlekörper und je mehr man das Innere derselben von der Elektrolyse ausschliesst, die Löslichkeit der Kohlesubstanz vermindert und ihre Haltbarkeit vergrössert wird. Diese Erkenntniss hat nun zu verschiedenen Vorschlägen geführt:

Cappelen empfiehlt in einer englischen Patentschrift, Nr. 13521 von 1896, die Poren der Kohlekörper durch Imprägnation mit Paraffin zu schliessen.

Höpfner befestigt nach mehreren Patenten auf der Oberfläche weniger widerstandsfähiger künstlich hergestellter Kohleplatten Retortengraphit, Koks- oder andere sogenannte natürliche, bezw. widerstandsfähigere Kohlestücke in beliebiger Weise. Die aus künstlich hergestellter Kohlemasse bestehende Trägerplatte, welche, da sie bei dieser Anordnung mehr in dem Hintergrunde liegt, ohnehin weniger angegriffen wird, soll ausserdem noch mit Paraffin imprägnirt werden. Es können solche Elektroden daher in Apparaten mit hinter einander geschalteten Zellen auch als Scheidewände der einzelnen Zellen dienen; sie sind dann auf der einen Seite Anoden, auf der anderen Kathoden.

Die Kohlefabrik von Dr. A. Lessing in Nürnberg liefert nach einer während der Bearbeitung dieses Jahrbuches uns zugegangenen Privatmittheilung und Probe Kohleelektroden von ganz ungewöhnlicher Härte, sie ritzen Glas, zeigen auf den Bruchflächen eine krystallinische Struktur, und sollen sich durch eine vorzügliche Leitfähigkeit und Reinheit auszeichnen.

Kohlekörper der verschiedensten Leitfähigkeit und zwar in allen Graden, vom Dielektrikum bis zur Leitfähigkeit des Graphites, werden nach Shrewsbury und Dobell (Electrical World, New-York, 1895, Bd. 26, S. 567) in folgender Weise hergestellt:

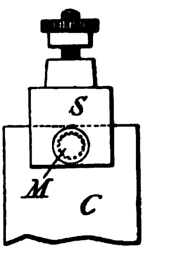
10 Theile Anthracit- und 4 Theile bituminöse Kohle werden fein gepulvert, gemischt und diesem Gemenge eine beträchtliche Masse Theer oder Pech, oder auch beides zugesetzt, worauf das Gemisch unter Druck in die gewünschten Formen gebracht wird. Von der Höhe des verwendeten Druckes hängt die Menge des Theer- oder Pechzusatzes ab. Bei einem Drucke von ca. 1,5 kg/qcm genügen 7 Gewichtstheile Theer oder Pech.

Die unter niedrigem Druck geformten Körper werden hierauf in den Formen geglüht und zwar Dielektrica auf ca. 800° C.; Körper von hohem Leitungswiderstand auf ca. 825° C.; Elektroden für Leclanché- und Bunsen-Elemente werden 4 Stunden lang einer Temperatur von ca. 875° C. ausgesetzt.

Kohleplatten für elektrolytische Zwecke werden in der Form bis auf ca. 1000° C. geglüht, hierauf aus der Form genommen und in einen Ofen gebracht, wo sie, in Asche eingepackt, 4 Stunden lang einer Temperatur von ca. 1375° C. ausgesetzt werden.

Werden die Körper unter einem Drucke von mehr als 20 kg/qcm geformt, so werden dieselben direkt aus den Formen genommen, in Trockenöfen getrocknet und dann der gewünschten Leitfähigkeit entsprechend geglüht.

Zur Herstellung sicherer Kontakte mit nichtmetallischen Elektroden wird nach einem englischen Patente von Siemens Brothers & Co. und Obach (Nr. 14846 von 1896) über eine solche Elektrode C (Fig. 202 und 203) ein metallisch leitender Bügel S gesteckt, durch beide ein Loch gebohrt, sodann dieses in der nichtmetallischen Elektrode mit einem dünnen Platinstreifen P ausgeschlagen, worauf das Loch mit einer beim Erstarren sich ausdehnen-



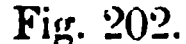


Fig. 202.

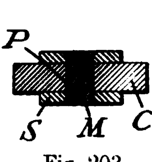


Fig. 203.

den Legirung *M* (2 Theile Wismuth, 2 Theile Blei und 2 Theile Zinn) ausgegossen wird. Zur Erzielung metallischer Verbindung zwischen *M* und *P* wird der Platinstreifen verzinnt.

Fig. 204 zeigt die Herstellung eines grösseren Kontaktes. Die Kontaktplatte *B* trägt Metallzapfen *A*, welche in die grösser gebohrten

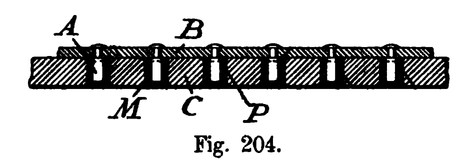


Fig. 204.

Löcher der Elektrode reichen. Das Ausgiessen der mit Platinstreifen belegten Löcher erfolgt wie oben.

Platinelektroden, welche die Verwendung hoher Stromdichten gestatten, stellt Heräus (D. R. P. Nr. 88341) her, indem er zwei oder mehrere Stäbe aus leitendem Material, welche mit Platinblech gut anschliessend überzogen sind und wie solche bereits an Elektroden verwendet worden sind, oben durch leitende oder nichtleitende Stege mit einander verbindet, und dann den Zwischenraum zwischen ihnen, soweit sie in das elektrolytische Bad eintauchen, durch ein dünnes Platinblech überbrückt. Bei diesem Platinblech kommen naturgemäss beide Seiten als elektrolytisch wirksame Flächen zur Wirkung, während die Füllung der durch das Blech mit einander verbundenen Röhren für die zweckmässige Zuleitung viel grösserer Strommengen sorgt, als das Platinblech allein, ohne Schaden zu leiden, zuzuleiten im Stande wäre.

Blackmann (U. S. A. P. Nr. 568231 vom 22. September 1896) empfiehlt als Anodenmaterial Magneteisenstein oder Ilmenit, $FeTiO_3$ oder $(FeTi)_2O_3$. Es soll sich sowohl in wässerigen Lösungen, wie in geschmolzenen Alkalisalzen der Einwirkung des Chlors gegenüber sehr beständig erweisen.

Wegen ihres hohen Widerstandes praktisch kaum verwerthbare Flüssigkeitselektroden werden von Wilson (U. S. A. Patent Nr. 556038) vorgeschlagen.

Diaphragmen.

Bei der Herstellung nitrirter, als elektrolytische Membran zu verwendender Gewebe verwirft Steffahny (D. R. P. Nr. 88681 vom 9. Mai 1894) die Nitrirung der fertigen Gewebe, er glaubt vielmehr, eine gleichmässige Nitrirung und vergrösserte Haltbarkeit dadurch zu erzielen, dass zuerst die einzelnen für das Gewebe bestimmten

Bestandtheile, wie Fäden, Bänder, Schnüre und ähnliches aus Baumwolle oder anderen vegetabilischen Stoffen, für sich nitrirt und dann erst, und zwar vortheilhafter Weise zum Zwecke noch vergrösserter Haltbarkeit unter Mitbenutzung von passenden mineralischen Stoffen, wie Asbestschnur oder Glas, zu dem Gewebe vereinigt werden. Man kann z. B. hierbei in der Art verfahren, dass man die organischen Bestandtheile als Kette, die mineralischen als Schuss für das Gewebe benutzt, oder umgekehrt.

Höpfner sieht in gelochten Glimmerplatten, von denen nöthigenfalls mehrere durch Verkitten, Verschrauben oder Vernieten (!) zu grösseren Stücken vereinigt werden müssen, unverwüstliche Diaphragmen für elektrolytische Zwecke. D. R. P. Nr. 89980.

Zirkulationsvorrichtungen für den Elektrolyten.

Peyrousson will die Bewegung des Elektrolyten durch schraubenförmige Elektroden, welche den ganzen Anoden- bezw. Kathodenraum ausfüllen, regeln.

Szontag und Schneider erhielten unter Nr. 563093 ein am **12. März 1896** angemeldetes amerikanisches Patent auf die bekannte vor etwa 9 Jahren von H. und K. Borchers erdachte und angewandte Vorrichtung, welche in der **im Jahre 1895** erschienenen II. Auflage von W. Borchers' Elektrometallurgie schon beschrieben war. Sie haben die Form des alten Apparates ein wenig verändert und damit eine Erfindung gemacht.

Vollständige Apparate.

Mehrere für Unterrichtszwecke und für Versuchslaboratorien bestimmte Apparate wurden schon in dem ersten Theile dieses Buches erwähnt.

Einige von Fuchs in der Zeitschrift für Elektrochemie **3.** 223 beschriebene Elektrolyseure für den Gebrauch im elektrochemischen Laboratorium werden von der Firma Max Kähler & Martini, Berlin, hergestellt und sind Abbildungen derselben auch schon in den Preislisten dieser Firma zu sehen.

Ein Elektrolysirapparat von Kolb und Lambert (Engl. Pat. Nr. 14342 von 1895) hat die Filterpressenkonstruktion zum Vorbilde. Die einzelnen aus nichtleitendem Materiale bestehenden Rahmen enthalten als Elektroden dünne, wie Fensterscheiben eingesetzte Metallbleche, Flüssigkeitskanäle, Diaphragmenplatten u. dergl. Während des Betriebes sind die Elektroden hinter einander geschaltet, wie bei dem Knöfler-Gebauer'schen Apparate ähnlicher Konstruktion.

Ueber die Einrichtung, Verwendung und Anordnung von Flüssigkeitswiderständen berichtet Hanchett in der New-Yorker Electrical World (1896, Bd. 26, S. 518); vergl. auch Referat in Zeitschrift für Elektrochemie 2. 640.

Deutsche Patente.

Heeren, elektrolytisches Diaphragma aus Hartgummi. Nr. 86101.

Peyrusson, elektrolytischer Apparat mit schraubenförmig gewundenen Elektroden. Nr. 87338.

Heraeus, Platinelektrode für elektrolytische Zwecke. Nr. 88341.

Steffahny, Herstellung nitrirter, insbesondere als elektrolytische Membran verwendbarer Gewebe. Nr. 88681.

C. Hoepfner, elektrolytisches Diaphragma aus Glimmer. Nr. 89980.

Steffahny, Kohleelektrode. Nr. 90032.

Hoepfner, Elektrodenanordnung für galvanische Bäder. Nr. 90636.

Amerikanische Patente.

George, elektrolytischer Apparat. Nr. 553732.

Wilson, elektrolytischer Apparat. Nr. 556038.

Brewer, Zinkelektrodenhalter. Nr. 557048.

Leith, Leitungskabel für Elektrolysirgefässe. Nr. 556854.

Minnis, automatischer Batterieumschalter. Nr. 557854.

Clelland & Madden, automatischer Batterieausschalter. Nr. 561565.

Kiliani, Rathenau & Suter, Diaphragma. Nr. 562304.

Andreoli, Apparat zur indirekten Elektrolyse. Nr. 565953.

Holmes & Heath, selbstthätiger Schalter für galvanische Elemente. Nr. 572754.

Englische Patente.

Rawson, Leiter zur Verbindung von Elementen. Nr. 8373 von 1895.

Cappelen, Kohleanoden. Nr. 13521 von 1895.

Hoepfner, Elektroden. Nr. 17505 v. 1895.

Siemens, Bros & Co. und Obach, Kontakte für Kohlen und andere nichtmetallische Elektroden. Nr. 14867 von 1896.

Heräus, Elektroden. Nr. 1144 v. 1896.

Empfehlenswerthe Veröffentlichungen
aus dem Jahre 1896.

---

1. Mathematik, Physik, Mechanik, Elektrotechnik.

Lehrbuch der Experimentalphysik. Von E. Riecke, o. ö. Prof. der Physik in Göttingen. Bd. I, 418 S. Bd. II, 492 S. Verlag von Veit & Comp., Leipzig 1896.

Dr. Joh. Müller's Grundriss der Physik, mit besonderer Berücksichtigung von Molekularphysik, Elektrotechnik und Meteorologie, bearbeitet von Dr. O. Lehmann, Prof. der Physik in Karlsruhe. 820 Seiten. Verlag von F. Vieweg, Braunschweig 1896.

Leitfaden der praktischen Physik. Von F. Kohlrausch. Achte vermehrte Auflage. 492 Seiten. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig 1896.

Das Maschinenwesen. Elementares Lehrbuch zur Einführung in die Maschinenwissenschaften, die Kinematik und die Elasticitäts- und Festigkeitslehre für Studirende und zum Selbstunterricht bearbeitet von Oskar Hoppe, Professor an der Kgl. Bergakademie zu Clausthal. Verlag von Arthur Felix, Leipzig 1895.

Die Elektricität und ihre Technik. Eine gemeinfassliche Darstellung der physikalischen Grundbegriffe und der praktischen Anwendung der Elektricität. Von W. Beck, Ingenieur für Elektrotechnik. Nebst einem Anhange: Das Wesen der Elektricität und des Magnetismus, von J. G. Vogt. Verlag von Ernst Wiest Nachf., Leipzig 1896.

Die dynamoelektrischen Maschinen. Ein Handbuch für Studirende der Elektrotechnik. Von Silvanus P. Thomson, Professor der Physik und Direktor an der technischen Hochschule der Stadt und Gilden von London. V. Auflage. Deutsche Uebersetzung von C. Grawinkel, und nach dessen Tode von K. Strecker und F. Vesper. I. Theil. Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 1896. Preis 12 Mk.

Mehrphasige elektrische Ströme und Wechselstrommotoren. Von Silvanus P. Thompson, Direktor und Prof. der Physik an d. techn. Hochschule der Stadt und Gilden von London. Autorisirte deutsche Uebersetzung von K. Strecker. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1896.

Die einfachen und mehrphasigen elektrischen Wechselströme, bezw. der Drehstrom, seine Erzeugung und Anwendung. Von Josef Krämer, Ingenieur. Verlag von Hermann Costenoble, Jena 1896.

Einrichtung und Betrieb der Elektromotoren für Industrie und für Strassenbahnen (elektrische Kraftübertragung mit Dampf- und Wasserbetrieb, Betriebskosten, Betriebsverhältnisse und Vortheile derselben) für Industrielle, Maschinisten, Stadtverwaltungen und für Gebildete aller Stände, nach Mittheilungen aus der Praxis leichtfasslich dargestellt von Prof. Georg Kosak. Verlag von Spielhagen & Schurich, Wien 1896. Preis 3 Mk.

Grundlagen für die Berechnung und den Bau von elektrischen Bahnen und deren praktische Benutzung. Von Dr. M. Corsepius, Oberingenieur. 2. Heft des 1. Bandes der von Prof. Dr. E. Voit herausgegebenen Sammlung elektrotechnischer Vorträge. Verlag von F. Enke, Stuttgart. Preis 1 Mk.

2. Theoretische und technische Chemie.

Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Von Dr. Wilh. Ostwald, Prof. an der Univ. Leipzig. II. Aufl. Des zweiten Bandes zweiter Theil. Verwandtschaftslehre. Erste Lieferung. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1896.

Lehrbuch der Chemie für Studirende und zum Selbstunterricht. Von Dr. G. Bodländer. I. Anorganische Chemie. 8° pp. 660. Verlag von F. Enke, Stuttgart 1896. Preis 12 Mk.

Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von Sir Henry E. Roscoe, Professor emer. der Chemie an der Victoria-Universität, Manchester, und Geheimrath Dr. Alexander Classen, Professor der Chemie an der Königl. technischen Hochschule Aachen. II. Bd. der III. Aufl. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1896.

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige. Von Dr. Georg Lunge, Professor der technischen Chemie, Polytechnikum Zürich. II. Auflage. 3. Band: Ammoniaksoda. Verschiedene Sodaverfahren. Chlor. Elektrolyse. Nachträge. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1896.

Handbuch der Metallhüttenkunde. Von Dr. Carl Schnabel, k. pr. Bergrath und Professor an der k. pr. Bergakademie Clausthal. Verlag von Julius Springer, Berlin 1896.

Gemeinfassliche Darstellung des Eisenhüttenwesens. Herausgegeben vom „Verein deutscher Eisenhüttenleute", im technischen Theile bearbeitet von Th. Beckert, Direktor der Königl. Maschinenbau- und Hüttenschule zu Duisburg, im wirthschaftlichen Theile bearbeitet von E. Schrödter, Ingenieur, Geschäftsführer des Vereins deutscher Eisenhüttenleute und Redakteur von Stahl und Eisen, Düsseldorf. III. Aufl. Kommissionsverlag von August Bagel, Düsseldorf 1896. Preis gebunden 2.50 Mk.

Dictionaire de Chimie pure et appliqué de Ad. Wurtz publié sous la direction de Ch. Friedel. Deuxième Supplement, 25. et 26. Fasciculo. Hachette & Cie., Paris 1896.

3. Theoretische und technische Elektrochemie.

Handbuch der Elektrochemie. Von Dr. Felix B. Ahrens, a. o. Prof. an der Universität zu Breslau. Verlag von Ferd. Enke, Stuttgart 1896. Preis 13 Mk.

Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis. Von Dr. Robert Lüpke. Verlag von Julius Springer, Berlin 1896.

Die Akkumulatoren. Eine gemeinfassliche Darstellung ihrer Wirkungsweise, Leistung und Behandlung. Von Dr. K. Elbs, o. Prof. an der Universität Giessen. II. Aufl. 1896. Verlag von J. A. Barth, Leipzig.

Traité d'électrometallurgie par Dr. W. Borchers, traduit d'après la deuxieme édition allemande par Dr. L. Gautier. Librairie polytechnique Baudrie et Cie., Paris 1896.

4. Regelmässig erscheinende Werke.

(Jahresberichte, Kalender u. dgl.)

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte von Dr. K. Strecker und Dr. K. Kahle. Verlag von J. Springer, Berlin.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie, unter Mitwirkung von H. Beckurts-Braunschweig, C. A. Bischof-Riga, E. F. Dürre-Aachen, J. M. Eder-Wien, P. Friedländer-Wien, C. Häussermann-Stuttgart, F. W. Küster-Marburg, J. Lewkowitsch-Manchester, M. Märcker-Halle, F. Röhmann-Breslau, K. Seubert-Hannover, E. Valenta-Wien, herausgegeben von Richard Meyer-Braunschweig. V. Jahrgang 1895. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1896. Preis geh. 14 Mk., geb. in Kaliko 15 Mk., in Halbfranz 16 Mk.

Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1895. Im wissenschaftlichen Theile bearbeitet von Dr. W. Nernst, ord. Professor an der Universität Göttingen, Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie. Im technischen Theile bearbeitet von Dr. W. Borchers, Lehrer an der Königlichen Maschinenbau- und Hüttenschule zu Duisburg. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1896. Preis 12 Mk.

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für 1895. Von Prof. Dr. F. Fischer. Verlag von O. Wiegand, Leipzig 1896.

The Mineral Industry, its statistics, Technology and Trade in the United States and other countries to the end of 1895. Vol. IV. Edited by Richard P. Rothwell. The Scientific Publishing Co., New York und London 1896. Preis Sh. 5,00.

Reichs-Chemikerkalender für das Jahr 1897. Von Dr. K. Hoffmann. Verlag von Eduard Baldamus, Leipzig.

Chemikerkalender 1897. Von Dr. R. Biedermann. 18. Jahrgang. Verlag von J. Springer, Berlin.

Fehlands Ingenieurkalender, 1897, für Maschinen- und Hütteningenieure, herausgegeben von Th. Beckert-Duisburg und A. Pohlhausen-Mitweida. 19. Jahrgang. Verlag von J. Springer, Berlin.

Berg- und Hüttenkalender für 1897. Verlag von G. D. Bädeker, Essen.

Technisches Auskunftsbuch für das Jahr 1897. Von Hubert Joly, Begründer und Inhaber des „Eisenwerk Joly Wittenberg".

5. Vorträge und andere kürzere Abhandlungen.

Die Entwicklung der elektrochemischen Industrie. Von Dr. Felix Oettel. 3. Heft der Sammlung chemisch-technischer Vorträge von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Verlag von F. Enke, Stuttgart 1896. Preis 1 Mk.

Derzeitiger Stand der elektrochemischen Technik. Vortrag gehalten in der Abtheilung für Chemie und Physik des niederösterreichischen Gewerbevereins von V. Engelhardt, Vorstand der elektrochemischen Abtheilung von Simens & Halske. Verlag des niederösterreichischen Gewerbevereins, Wien 1896.

Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen. Von Dr. W. Löb. 8. Band der im Verlage von W. Knapp, Halle a. S., erscheinenden Encyclopädie der Elektrochemie.

Le carbite, nouveaux procédés pour sa fabrikation, und **L'acétylène,** son passé, son présent et son avénir. Par Raoul Pictet. Verlag von Georg & Co., Genf.

Argon und Helium. Von Dr. Martin Mugdan. 4. Heft des 1. Bandes der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge (Herausgeber Dr. Felix B. Ahrens-Breslau). Verlag von F. Enke, Stuttgart. Preis 1 Mk.

Beiträge zur Theorie der elektrischen Entladungen in Gasen. Von Professor Dr. O. Lehmann. Separatabdruck aus dem XII. Bande der Verhandlungen des naturwissenschaftlichen Vereins Karlsruhe. 1896.

Ueber Luminescenz von Dr. Wilhelm Arnold. Verlag der Königl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Fr. Junge, Erlangen 1896.

Der elektrische Lichtbogen. Von Prof. Dr. Ernst Voit. Nach dem Vorbilde der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge hat die Firma F. Enke in Stuttgart, in deren Verlage auch die obige Abhandlung erscheint, eine Sammlung elektrotechnischer Vorträge ins Leben gerufen, deren Herausgabe der oben genannte Verfasser dieses 1. Heftes der Sammlung übernommen hat.

Elektrische Kraftübertragung im Bergbau. Von Siemens & Halske, Berlin.

Ueberblick über die Elektrotechnik. Sechs populäre Experimentalvorträge, gehalten im physikalischen Verein zu Frankfurt a. M. von Dr. J. Epstein. Verlag von Johannes Alt, Frankfurt a. M. 1896.

Die Deckung des Erzbedarfes der deutschen Hochöfen in der Gegenwart und Zukunft. Vortrag von Ingenieur E. Schrödter, Geschäftsführer des Vereins deutscher Eisenhüttenleute und Redakteur von Stahl und Eisen.

Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten. Von Dr. V. Steger. 2. Heft des 1. Bandes der im Verlage von Ferdinand Enke, Stuttgart, erscheinenden Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Preis 1 Mk.

Experimentaluntersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Habilitationsschrift zur Erlangung der venia legendi für technische Chemie an der grossherzogl. bad. techn. Hochschule zu Karlsruhe. Von Dr. Fritz Haber. Verlag von R. Oldenbourg, München 1896.

Industrie-Karte des oberschlesischen Berg- und Hüttenreviers. Von Ingenieur Ernst Schulze, Kattowitz. Verlag der Schletter'schen Buchhandlung, Breslau. Preis 1,20 Mk.

Autoren-Register.

Sach-Register.

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.



